

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**SISTEMAS MAGNÉTICOS
NANOPARTICULADOS À BASE DE
MAGHEMITA**

Leandro Carlos Figueiredo

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Paulo César de Moraes

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. Kalil Skeff Neto

Brasília, 12 de novembro de 2009

SISTEMAS MAGNÉTICOS NANOPARTICULADOS À BASE DE MAGHEMITA

Por

Leandro Carlos Figueiredo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em
Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Paulo César de Moraes

Instituto de Física - UnB

Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira

Instituto de Física - UnB

Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Instituto de Física - UnB

Prof. Dr. Fernando Pelegrini

Instituto de Física - UFG

Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis

Instituto de Física - UFG

Brasília,

Prof(a). Dra. Vanessa Carvalho de Andrade

Coordenador(a) de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

A minha esposa Márcia pelo amor, carinho, apoio e incentivo; e em especial à minha mãe Berenice e meus irmãos Cintia, Armando e Alexandre, pelo amor, carinho e amizade;

OFEREÇO

Aos meus familiares, professores e amigos que trilham em busca do conhecimento e de novas descobertas na esperança de contribuir para um mundo melhor;

DEDICO

Agradecimentos

Meus agradecimentos ao meu orientador, Prof. Paulo César de Moraes, e ao meu co-orientador, Prof. Kalil Skeff Neto, que me incentivaram e participaram desta grande jornada em contribuição aos meus conhecimentos, através das idéias, pensamentos e reflexões dos mais variados temas acadêmicos e extra-acadêmicos.

Ao Prof. Fernando Pelegrini, da Universidade Federal de Goiás, pela disponibilização do equipamento de ressonância magnética eletrônica.

Ao químico Bruno M. Lacava pelo fornecimento das amostras produzidas na Universidade de Brasília.

À Prof. Emilia Celma de Oliveira Lima, da Universidade Federal de Goiás, pelo fornecimento de amostras.

Aos meus colegas do curso de pós-graduação Dieime Custódia da Silva que proporcionaram um ambiente amigável e agradável durante o curso, em especial, Jefferson Adriany Ribeiro da Cunha, Thiago Prudêncio de Oliveira, Evandro Alves Rodrigues por partilhar a mesma sala de estudo.

Aos professores Ronei Miotto, Júnio Márcio Rosa Cruz, Joaquim José Soares Neto, Viktor Dodonov, bem como ao meu orientador, pelos cursos regulares de pós-graduação.

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Física que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

À CAPES que direta ou indiretamente contribuiu com os meios necessários para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho apresenta a investigação das propriedades magnéticas de fluido magnético iônico contendo nanopartícula de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). Ademais, apresenta a investigação das propriedades magnéticas do sistema constituído de nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas de maghemita, inseridas na matriz polimérica via o fluido magnético iônico. As técnicas utilizadas para a investigação foram técnicas de ressonância magnética eletrônica, magnetização e birrefringência magnética estática. Primeiramente, foram estudadas as características estruturais das nanopartículas de maghemita utilizando-se técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. As nanopartículas (nanocápsulas) magnéticas apresentam diâmetro médio e dispersão em diâmetro de 8,15 nm e 0,30 (73 nm e 0,37), respectivamente. Os dados de ressonância magnética foram tratados considerando que partículas com diâmetros levemente maiores que a média apresentam absorção ressonante em campo inferior ao máximo de absorção. Por outro lado, partículas menores apresentam absorção em campo superior. Considerando as características da variação da largura de linha de ressonância com a temperatura e com a orientação da amostra congelada (dependência angular), verifica-se que as partículas menores são as que sofrem maior influência decorrente do efeito das interações. A magnetização foi estudada para o sistema de nanocápsulas magnéticas considerando a implementação de um modelo de barreira de energia que inclui termos para descrever os fenômenos de interação entre as partículas. Os resultados sugerem que as interações entre as partículas são responsáveis pelas variações no perfil das curvas de histerese obtidas em diferentes temperaturas. Uma assinatura relacionada à susceptibilidade magnética da amostra em função da temperatura foi observada na evolução do perfil das interações. Verifica-se, ainda, que a im-

plementação do modelo se aplica a outros sistemas de nanopartículas magnéticas. Por fim, os resultados de birrefringência magnética estática foram analisados considerando os mesmos argumentos utilizados no modelo de avaliação dos dados de magnetização. Valores da concentração de partículas e frações de agregados que contribuem para a birrefringência foram calculados.

Palavras-chave: Nanopartículas de maghemita, Fluidos magnéticos, Nanocápsulas magnéticas, Albumina, Ressonância magnética eletrônica, Magnetização, Birrefringência magnética estática.

Abstract

This work presents the investigation of magnetic properties of an ionic magnetic fluid containing maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) nanoparticles. Moreover, this work presents the investigation of the magnetic properties of the system consisting of albumin nanocapsules containing maghemite nanoparticles embedded in the polymer matrix via the ionic magnetic fluid. The techniques used in our investigation were magnetic resonance, magnetization and static magnetic birefringence. Firstly, we investigated the structural characteristics of the maghemite nanoparticles using X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Nanoparticles and (nanocapsules) were found to present average diameter and diameter dispersion of 8.15 nm and 0.29 (73 nm and 0.37), respectively. The magnetic resonance data were analyzed considering that particles with a diameter slightly larger than the average size present resonant absorption field smaller than the field for maximum absorption. On the other hand, smaller particles present resonant absorption at fields above the field for maximum absorption. Given the characteristics of both the temperature dependence of the resonance linewidth and the resonance parameters of field-frozen samples (angular dependence measurements) it appears that smaller particles are subjected to stronger influence due to the effect of particle-particle interaction. The magnetization data of magnetic nanocapsules were analyzed considering an energy barrier model including terms to describe the interaction among the supported magnetic particles. The results suggest that interactions between particles are responsible for changes in the profile of hysteresis curves at different temperatures. A signature related to the particle interaction was observed in the temperature dependence of the magnetic susceptibility. We found, in addition, that the model used to analyze our magnetization data applies to other systems containing magnetic nanoparticles.

Finally, the static magnetic birefringence data were analyzed considering the same arguments used in the analysis of the magnetization data. Values of particles concentration and fractions of aggregates contributing to the birefringence signal were determined.

Keywords: Maghemite nanoparticles, Magnetic fluids, Magnetic nanocapsules, Albumin, Electron magnetic resonance, Magnetization, Static magnetic birefringence.

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Motivação do Trabalho	17
1.1.1	Publicações Relacionadas à Saúde	17
1.1.2	Aplicações Relacionadas à Medicina e Medicamentos	18
1.2	Atividade Regional Relacionada à Tecnologia	20
1.2.1	Otimização Energética	20
1.2.2	Meio Ambiente	21
1.3	Objetivo do Trabalho	21
1.4	Apresentação do trabalho	22
2	Nanopartícula e Nanocápsula Magnética	24
2.1	Introdução	24
2.2	Nanopartículas Magnética	25
2.3	Caracterizações Estruturais	26
2.3.1	Difração de Raios - X	26
2.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	29
2.4	Nanocápsulas Magnética	33
3	Fluido Magnético	36
3.1	Sistemas Magnéticos	36
3.1.1	Diamagnetismo	36

3.1.2	Paramagnetismo	37
3.1.3	Ferromagnetismo	37
3.1.4	Ferrimagnetismo	38
3.1.5	Antiferromagnetismo	38
3.1.6	Superparamagnetismo	38
3.2	Campos Coercivos em Partículas Finas	40
3.3	Estabilidade em Fluidos Magnéticos	42
3.3.1	Mecanismo de Estabilidade	42
3.3.2	Movimento Browniano	43
3.3.3	Interações	43
3.3.4	Configurações <i>Fanning</i> e <i>Coherent</i> de Partículas	45
4	Ressonância Magnética Eletrônica	47
4.1	Conceito Básico	47
4.2	Procedimentos para Medidas de Ressonância	50
4.3	Medidas de Ressonância	54
4.3.1	Medidas de Ressonância para Diferentes Diluições	54
4.3.2	Medidas de Ressonância para Diferentes Temperaturas	59
4.3.3	Medidas de Ressonância - Dependência Angular	67
4.4	Discussão e Análise dos Resultados de Ressonância	75
5	Magnetização	77
5.1	Nanocápsulas de Albumina e Maghemita	77
5.2	Modelos para Histerese	78
5.2.1	Modelo de Preisach	78
5.2.2	Modelo Jiles-Atherton	80
5.2.3	Modelo Barreira de Energia	82
5.2.4	Discussões dos Modelos de Preisach e Jiles-Atherton	83

5.3	Modelo Utilizado	85
5.4	Procedimentos Para as Medidas de Magnetização	89
5.5	Discussão e Análise dos Resultados de Magnetização	90
6	Birrefringência Magnética Estática	97
6.1	Conceito Básico	97
6.2	Modelo para Birrefringência Magnética Estática	98
6.3	Considerações Para o Modelo de Birrefringência	99
6.4	Procedimentos para Medidas de Birrefringência	100
6.5	Medidas de Birrefringência	103
6.6	Discussão e Análise dos Resultados de Birrefringência	103
7	Conclusão	108
7.1	Conclusões	108
7.2	Perspectivas Futuras	110
	Referências Bibliográficas	111

Lista de Tabelas

2.1	Valores dos parâmetros ajustados no espectro de raios-X.	28
2.2	Exemplo de contagem de partículas e medidas de diâmetros.	30
2.3	Representação dos valores de frequência de partículas <i>versus</i> diâmetro para cada classe.	32
4.1	Coefficientes lineares b e angulares a ajustados aos valores do campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH para amostra com diferentes concentrações. Fig. 4.5(a) e 4.5(b)	57
4.2	Coefficientes linear e angular, campo desmagnetizante e constante de anisotropia efetiva.	62
4.3	Largura de linha ΔH_0 , número de centros magnéticos n_{MR} , e barreira de energia ΔE , obtidos da amostra mãe em função da temperatura.	65
4.4	Taxa da variação da intensidade das linhas de ressonância magnética da amostra mãe com a temperatura.	66

Lista de Figuras

1.1	Representação dos artigos publicados em <i>medicine nanoparticles</i> da plataforma <i>Web of Science</i> dos anos 2000 a 2008.	18
2.1	Estrutura espinélio direta.	26
2.2	Espectro de difração de raios-X do pó de nanopartículas de maghemita. A linha sólida representa o melhor ajuste usando funções lorentzianas.	27
2.3	Imagem das partículas de maghemita feita por microscopia eletrônica de transmissão.	29
2.4	Representação esquemática da montagem de um histograma para partículas magnéticas.	31
2.5	Histograma da contagem de partículas magnética <i>versus</i> diâmetro.	33
2.6	Histograma do diâmetro das nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas magnéticas de maghemita.	34
2.7	(a) Imagem das nanocápsulas de albumina. (b) Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de uma nanocápsula de albumina submetida à solução salina.	35
3.1	Representação da coercividade em função do diâmetro da partícula (Cullity, 1972).	41
3.2	Campo coercivo de partículas para diferentes materiais <i>versus</i> diâmetros (Cullity, 1972)	41
3.3	(a) Modo <i>coherent e fanning</i> , (b) Interação dipolo-dipolo	45

4.1	(a) Sistema de coordenadas. (b) Amostra submetida a altos campos. . . .	48
4.2	Espectro típico de ressonância magnética de partículas magnéticas. . . .	51
4.3	Espectros de ressonância de fluido magnético para diferentes diluições. . .	55
4.4	Deconvolução do espectro de ressonância, diluição 1:8.	56
4.5	(a) Campo de ressonância de cada componente. (b) Largura de linha em função da concentração de amostra. Os valores foram ajustados por uma função linear.	58
4.6	Intensidade de cada linha componente resultante da deconvolução do es- pectro de ressonância em função da concentração de amostra.	59
4.7	Espectros de ressonância da amostra mãe para diferentes temperaturas. . .	60
4.8	(a) Campo de ressonância para o máximo de absorção de micro-ondas, e (b) largura de linha pico-a-pico em função da temperatura.	61
4.9	Componentes dos espectros de ressonância para diferentes temperaturas. (a) 100 <i>K</i> e (b) 230 <i>K</i>	63
4.10	(a) valores do campo de ressonância, (b) valores da largura de linha de ressonância em função da temperatura.	64
4.11	Intensidades (em unidade arbitrária) de cada linha de ressonância prove- niente da deconvolução dos espectros da amostra mãe em função da tem- peratura.	65
4.12	Espectros de ressonância para medidas de dependência angular para dife- rentes temperaturas de congelamento (100, 150 e 200 <i>K</i>). Previamente, todas as amostras foram submetidas ao campo magnético aplicado de 15 <i>kOe</i> e em seguida congeladas.	68
4.13	(a) Campo de ressonância versus posição angular em relação ao campo magnético aplicado, e (b) Valores provenientes do ajuste da Eq. 4.6 em função da temperatura, as linhas pontilhadas são guias para os olhos. . . .	70

4.14	(a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 100 <i>K</i> . (b) Campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 100 <i>K</i>	72
4.15	(a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 150 <i>K</i> . (b) Campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 150 <i>K</i>	73
4.16	(a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 200 <i>K</i> . (b) Campo de ressonância e largura de linha dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 200 <i>K</i>	74
5.1	Evolução da magnetização segundo Preisach.	79
5.2	(a) Curva de histerese medida à temperatura de 5 <i>K</i> . (b) Mesmo experimento, porém à temperatura de 300 <i>K</i> . As linhas contínuas representam o melhor ajuste dado pela Eq. 5.20	87
5.3	A figura Curvas de histerese nas temperaturas de 5 e 300 <i>K</i> , (b) a ampliação da figura (a) para o campo aplicado variando de -10 a $+10$ <i>kOe</i>	90
5.4	(a) Dois trechos normalizados das curvas de histerese em diferentes temperaturas, 5 e 300 <i>K</i> , (b) Resultado da subtração dos dois trechos de (a).	92
5.5	Inverso da diferença da magnetização entre trechos semelhantes obtidos em diferentes temperaturas.	93

5.6	Dados experimentais dos trechos (A) e (B) do ciclo de histerese medidos à temperatura de 5 K. A linha contínua representa o modelo ajustado, (— — —) contribuições de interação do tipo (a), (· · ·) contribuições de interação do tipo (b), (· · —) contribuição diamagnética, aonde a é a constante diamagnética e H o campo magnético aplicado.	94
5.7	Representação da razão Hma/Hmb para as nanocapsulas de albumina contendo nanopartículas de maghemita. Para $T \geq 56$ K observamos resultados que indicam comportamento <i>coherent</i> entre duas nanopartículas $Q_a = Q_b = 2$	95
5.8	Resultados para partículas isoladas.	96
6.1	Diagrama de blocos do experimento usado para medidas de birrefringência magnética estática, onde P polarizador, A analisador, N e S são os pólos do eletroímã.	101
6.2	Representação do eixo do polarizador (P) e analisador (A) na presença do campo magnético aplicado.	102
6.3	Birrefringência magnética estática para diferentes diluições.	104
6.4	Sinal de birrefringência em função do inverso da fração de volume. (a) Valores do sinal da birrefringência na saturação I_S , (b) valores do sinal da birrefringência na condição $I^{1/2}(4 kOe)$	105
6.5	Birrefringência magnética estática do fluido magnético iônico. (a) Campo magnético aplicado em sentido crescente no segundo quadrante e decrescente no primeiro quadrante. (b) Experimento padrão de birrefringência magnética, varredura de campo magnético de <i>zero</i> a 4 kOe.	107

Capítulo 1

Introdução

Os fluidos magnéticos são suspensões coloidais de partículas magnéticas nanométricas. As aplicações desses materiais são variadas, como apresentado nas seções seguintes, e exibindo características peculiares inerentes à produção e aplicação desejada. Os tipos de fluidos magnéticos produzidos podem ser iônicos ou surfactados, bem como iônicos-surfactados ou mistos. O avanço dos estudos em fluidos magnéticos foi marcante na década de 70, com as primeiras sínteses de fluidos magnéticos ultra-estáveis; até então, os fluidos magnéticos eram produzidos pela técnica de moagem, o que dificultava a produção de partículas de tamanhos regulares e suficientemente pequenas, além da inviabilidade no tempo de produção. A partir de então, os novos fluidos magnéticos sintetizados por rota química atendiam às expectativas de inúmeras aplicações, permitindo a solução de inúmeros problemas, como a quebra de estabilidade (precipitação), por exemplo.

1.1 Motivação do Trabalho

1.1.1 Publicações Relacionadas à Saúde

Das inúmeras atividades relacionadas à aplicabilidade das nanopartículas

podemos citar, em particular, a área de saúde. Uma pesquisa na plataforma *Web of Science* pelo tópico *medicine nanoparticles* mostrou aproximadamente 400 publicações, mostrando ainda um perfil em ascensão. Uma estatística do ano de 2000 à 2008 é representada na **Fig. 1.1**.

Field: Publication Year	Record Count	% of 383	Bar Chart
2008	102	26.6319 %	
2007	77	20.1044 %	
2006	66	17.2324 %	
2005	47	12.2715 %	
2009	37	9.6606 %	
2003	16	4.1775 %	
2004	12	3.1332 %	
2002	8	2.0888 %	
1999	5	1.3055 %	
2001	5	1.3055 %	
2000	2	0.5222 %	

Figura 1.1: Representação dos artigos publicados em *medicine nanoparticles* da plataforma *Web of Science* dos anos 2000 a 2008.

Quando os resultados são refinados ainda mais, empregando-se o tópico *medicine magnetic nanoparticles*, o número de publicações cai para aproximadamente 25%. Portanto, essa área de pesquisa é promissora, além de muito interdisciplinar, com publicações científicas em diversas áreas do conhecimento.

1.1.2 Aplicações Relacionadas à Medicina e Medicamentos

Recentemente, vários artigos reportaram o emprego de novas tecnologias para diagnósticos de doenças na escala nanoscópica, popularmente chamados de nanodiagnósticos. Exemplo disso pode ser encontrado no trabalho de Azzazy et al.

2006, que discute a crescente demanda de novos recursos pelos laboratórios clínicos, cada vez mais sensíveis e com custos menores. Dentre os nanodiagnósticos em desenvolvimento, podemos citar o uso de *quantum dots*. Os testes mostram capacidade de diagnosticar antígeno prostático específico biotinizado na concentração de 0,38 ng/l e para testes usando o marcador de Alzheimer amiloide β -derivado, mostra-se capaz de detectar 50 moléculas em 10 μ l de fluido cérebro espinal. Xu et al. 2006 discutem a viabilidade do uso de quatro grupos de carreadores orgânicos e inorgânicos, como carreadores virais, carreadores catiônicos, carreadores de proteínas recombinantes e carreadores de nanopartículas inorgânicas. Para as nanopartículas inorgânicas, destaca-se a facilidade no preparo e controle do tamanho, aliada à funcionalidade e baixa toxicidade.

Por outro lado, existem pesquisadores trabalhando no desenvolvimento de novas ferramentas capazes de suportar essa nova escala de dimensão, como os biosensores eletroquímicos (Guo e Dong, 2009).

O amplo trabalho de Nie et al. 2007 chama atenção para alta interdisciplinaridade da área nanotecnológica aplicada à saúde, principalmente nas pesquisas aplicadas ao câncer, com o envolvimento de inúmeros cientistas, engenheiros e médicos. Em particular, para a aplicação em diagnóstico e terapia de câncer, destacam-se os biomarcadores com alta afinidade e especificidade; isto está relacionado ao tamanho das nanopartículas, sua elevada área de superfície e aos seus grupos funcionais que permitem a conjugação de múltiplas técnicas diagnósticas, sejam radioterapêuticas, ópticas, ou magnéticas. Outros trabalhos recentes de revisão abordam esse mesmo assunto, dando ênfase a radionuclídeos e bioconjugação (Hamoudeh et al., 2008; Smith et al., 2008).

1.2 Atividade Regional Relacionada à Tecnologia

Além das aplicações envolvendo tecnologia aplicada em saúde citadas na seção anterior, poderíamos citar inúmeras outras. Em particular, o grupo de nanomagnetismo instalado na Universidade de Brasília está integrado a várias instituições nacionais e internacionais, contando com a parceria de físicos, químicos, engenheiros, biólogos, médicos e farmacêuticos. O grupo tem independência quanto a produção e caracterização físico-química, bem como competência para a caracterização e aplicações das nanopartículas. É importante fazer um pequeno comentário de alguns dos trabalhos realizados na Universidade de Brasília, principalmente relacionados à otimização energética e ao meio ambiente.

1.2.1 Otimização Energética

Recentemente, a alta demanda por energia e o possível colapso das fontes de combustíveis fósseis no futuro próximo tem exigido novas fontes de energia dotadas de novos recursos tecnológicos, com a finalidade de reduzir o impacto sobre o meio ambiente e garantir maior eficiência energética. É comum encontrar na literatura estudos relatando o uso de dissipadores térmicos produzidos a partir de nanopartículas magnéticas em matriz líquida que são aplicados desde a microeletrônica (Koo e Kleinstreuer, 2005) a equipamentos de médio porte, como auto-falantes. Pesquisa sobre o tópico *heat dissipations and nanoparticles* no portal *Web of Science* mostra 61 resultados em diversas áreas, e dentre eles, 8 são patentes.

Outro exemplo de pesquisa são os estudos sobre líquidos magnéticos para uso em transformadores de redes elétricas de alta tensão (Segal et al., 2000). Normalmente, o processo de dissipação térmica dos transformadores é realizado por convecção, que transporta a energia térmica do interior para o exterior dos transformadores. Estudos recentes propõem o uso de líquidos magnéticos para aumentar a

eficiência do processo de troca de calor, e esse processo teria, além da convecção convencional, o movimento forçado do líquido intermediado pelo arraste das partículas magnéticas, efeito provocado pela indução eletromagnética do próprio transformador (Blums, 2002). Isto requer o preparo de fluidos magnéticos com baixo teor de água, uma vez que a rota de síntese mais viável é úmida; e estáveis para as condições de temperatura, pressão e viscosidade.

1.2.2 Meio Ambiente

Inúmeras instituições nas últimas décadas têm voltado a atenção aos cuidados do meio ambiente, procurando desenvolver a produção de agentes contra poluição e desastres ecológicos.

Pesquisando na base de periódicos o tópico *pollution and nanoparticles*, encontramos 251 referências; quando acrescentamos o termo *magnetic* o resultado é reduzido para menos de 10 referências, demonstrando a carência de pesquisa nessa área. Com base nesses trabalhos, podemos citar alguns produtos que são descartados e que usam nanopartículas no processo de produção, como a vasta área de produtos eletrônicos, roupas, alimentação, medicina, cosméticos e até equipamentos esportivos, e isso inevitavelmente gera resíduos ao meio ambiente. Para mais detalhes, consultar os autores (Li et al., 2006; Nel et al., 2006; Moore, 2006; Stone et al., 2007).

1.3 Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização física e estrutural de nanopartículas de maghemita sintetizadas via rota química, suspensas na forma de colóide magnético ou encapsuladas em matriz de albumina.

Caracterizar estruturalmente o material utilizando equipamentos de difração

de raios-X para estudos das características cristalinas e microscopia eletrônica de transmissão para cálculos do tamanho médio e dispersão das nanopartículas.

Utilizar experimentos de ressonância magnética para estudar a anisotropia magnética e os processos de interações entre partículas magnéticas.

Analisar resultados de magnetometria para nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas magnéticas de maghemita aplicando um novo modelo de análise dos resultados que leva em consideração a barreira de energia para partículas isoladas e aglomerados.

Analisar a aplicabilidade do novo modelo aos resultados de birrefringência magnética estática, uma vez que o formalismo teórico para os dois experimentos é praticamente o mesmo.

1.4 Apresentação do trabalho

Este trabalho foi estruturado para apresentar em cada Capítulo assuntos específicos, de forma a facilitar o entendimento do assunto, tratando cada técnica com sua metodologia e teoria básica.

No Capítulo 2 são descritas as principais características morfológicas e estruturais das partículas de maghemita. Nessa etapa usou-se equipamentos de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão para cálculo do diâmetro médio são apresentados.

No Capítulo 3 são descritas as características básicas de um fluido magnético estável do ponto de vista de um sistema superparamagnético, considerando os mecanismos de estabilidade.

O Capítulo 4 descreve o experimento utilizando ressonância magnética eletrônica. Vários parâmetros foram avaliados em função da temperatura e da orientação da amostra em presença do campo magnético aplicado. A análise levou em

consideração a anisotropia magnética e a interação entre as partículas.

No Capítulo 5, medidas de magnetização são apresentadas e discutidas em função da temperatura para um sistema complexo consistindo de nanocápsulas de proteína albumínica contendo nanopartículas de maghemita.

O Capítulo 6 descreve o experimento de birrefringência magnética estática, no qual parâmetros como formação de cadeias e aglomerados são investigados em função da concentração de partículas.

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais e as recomendações para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Nanopartícula e Nanocápsula Magnética

2.1 Introdução

Materiais nanoparticulados têm sido objeto de estudos nas últimas décadas devido principalmente ao desenvolvimento da nanotecnologia. Fluidos magnéticos, em particular, têm-se mostrado promissores como plataforma para o desenvolvimento de nanocompósitos, podendo ser utilizados em despoluição ambiental, óleos isolantes magnéticos para transformadores, e também para uma ampla variedade de aplicações biológicas e médicas.

Esse capítulo apresenta as propriedades estruturais pós-produção das nanopartículas magnéticas utilizadas para a produção do fluido magnético, tratando-se de nanopartículas de maghemita peptizadas em meio ácido (fluido iônico). A amostra foi produzida por co-precipitação química em meio alcalino (Morais et al., 2001, 2006). Ao final do capítulo é apresentado um breve comentário da produção das nanocápsulas magnética de albumina; mesma amostra utilizada no experimento de magnetização. As técnicas de caracterização utilizadas na pós-produção foram:

- Difração de Raios - X;

- Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A caracterização por Difração de Raios-X produz o difratograma de raios-x, que fornece informações sobre a rede cristalina das nanopartículas magnéticas. Por essa técnica também é possível fazer uma estimativa preliminar do valor do diâmetro médio das partículas. Porém, usando Microscopia Eletrônica de Transmissão é possível determinar o valor do diâmetro médio das nanopartículas com margem de erro muito menor.

2.2 Nanopartículas Magnética

Resumidamente, a rota úmida para produção de nanopartículas magnéticas consiste em adição de soluções de sal de Fe^{+3} a outro sal de metal divalente desejado (M^{+2}), os mais comuns são Fe, Co, Ni, Cd, Mn, Zn , podendo variar segundo a aplicação. Combinando os elementos desejados, as misturas das soluções aquosas são aquecidas sob agitação a $\sim 100^\circ C$ e misturadas a uma solução alcalina, como por exemplo $NaOH$. As nanopartículas obtidas até então estão com excesso de espécies relacionadas à $H_2O_2 - OH$ na superfície, sendo portanto, caracterizadas como partículas carregadas negativamente. Nesse ponto, são realizados processos para retirada de resíduos, como centrifugação e lavagem, utilizando ácido nítrico HNO_3 . Após adição de HNO_3 , as partículas apresentam cargas positivas (protonadas). A partir desse ponto de produção a superfície das nanopartículas pode ser tratada para a obtenção de fluidos magnéticos iônicos ou surfactados, ou ambos, e sendo em seguida suspensas no líquido carreador escolhido.

As amostras usadas neste trabalho são constituídas por nanopartículas de maghemita suspensas em meio aquoso e estabilizadas em meio ácido. A estrutura da maghemita é do tipo espinélio inverso, similar à magnetita, descrita por Lee e Lee (2006). As estruturas do tipo espinélio inverso, assim como a maghemita, apre-

sentam íons Fe^{+3} ocupando os sítios intersticiais da rede de oxigênio com estrutura *fcc*. Esse tipo de estrutura apresenta dois tipos de sítios para os íons Fe^{+3} : sítios do tipo *A* (tetraédricos) e sítios do tipo *B* (octaédricos). Para a maghemita ambos os sítios apresentam o íon Fe^{+3} . Na célula unitária da maghemita encontram-se 32 íons de oxigênio, 8 íons Fe^{+3} nos sítios *A* e 16 íons Fe^{+3} nos sítios *B*. A estrutura estequiométrica apresenta, portanto, um total de 24 íons Fe^{+3} , podendo variar dependendo do grau de vacâncias na estrutura. Uma representação da estrutura espinélio direta pode ser observada na **fig. 2.1**.

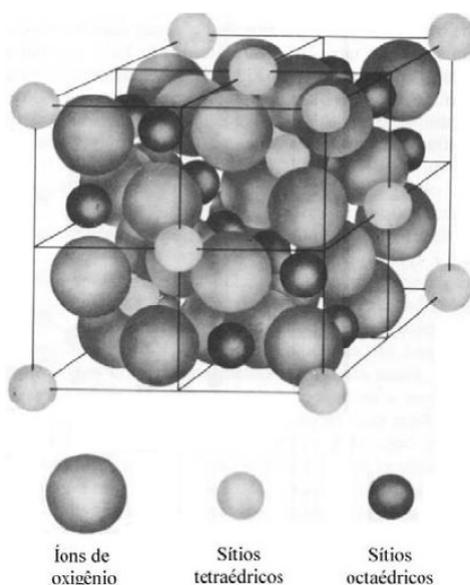


Figura 2.1: Estrutura espinélio direta.

2.3 Caracterizações Estruturais

2.3.1 Difração de Raios - X

A difração de raios-X foi um dos primeiros experimentos a ser feito para

caracterização das nanopartículas. Esse experimento fornece informações sobre a estrutura cristalina, sendo possível determinar os coeficientes que definem os planos de difração (índice de Miller) e também estimar o valor médio do diâmetro cristalino das nanopartículas magnéticas.

Para realizar o experimento de difração de raios-X, a amostra é previamente seca em ambiente de baixo vácuo e devidamente armazenada para evitar contato atmosférico. O experimento foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Federal de Goiás, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Emília Celma de Oliveira Lima e sua equipe. O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu modelo 6000, com radiação $CuK\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

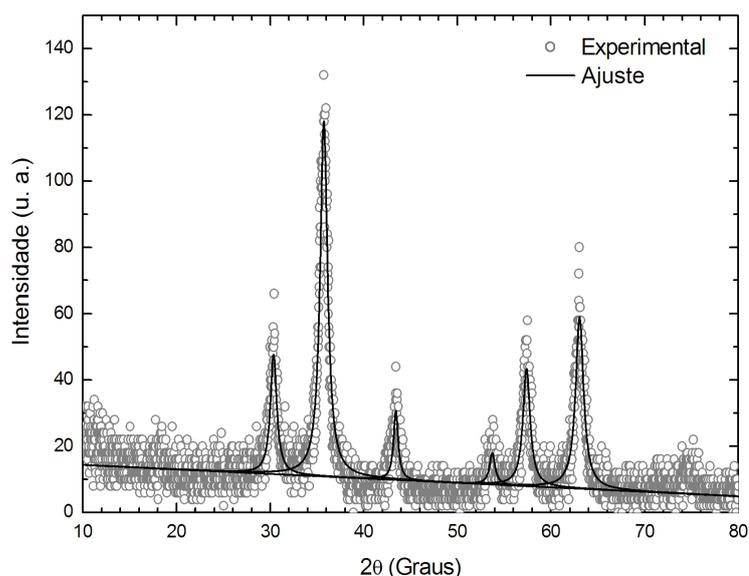


Figura 2.2: Espectro de difração de raios-X do pó de nanopartículas de maghemita. A linha sólida representa o melhor ajuste usando funções lorentzianas.

O ajuste do espectro de raios-X da **Fig. 2.2** foi feito usando funções do tipo Lorentz para os diferentes picos (hkl). Os valores do ângulo de cada pico, bem como os valores da largura de linha à meia altura foram calculados. Os resultados são apresentados na **Tab.: 2.1**.

A estimativa do valor médio do diâmetro cristalino das nanopartículas

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros ajustados no espectro de raios-X.

hkl	2θ (graus)	$\Delta 2\theta$ (graus)
220	30,4	0,8
311	35,7	0,9
400	43,4	0,6
422	53,8	0,7
511	57,4	0,9
440	63,0	1,0

magnéticas normalmente é feita tomando a largura de linha à meia altura do pico de maior intensidade (311) e substituindo os valores na relação de Scherrer, dada pela **Eq. 2.1** (Warren, 1990). Discussão adicional pode ser encontrada no trabalho de Warren, 1941; e exemplo de aplicação no trabalho de Morais et al., 2000. A equação de Scherrer é:

$$D_{RX} = \frac{0,89\lambda}{\Delta_c \cos \beta_{hkl}}. \quad (2.1)$$

Aqui λ é o comprimento de onda do raio-X utilizado, β_{hkl} é o valor do ângulo correspondente ao pico escolhido e Δ_c é a largura da linha à meia altura, com $\Delta_c = \Delta_p - \Delta_0$ corrigida pelo fator Δ_0 (0,1550 graus) de calibração padrão do aparelho. Utilizando a relação de Scherrer, **Eq. 2.1**, obtivemos um diâmetro médio de 9,3 nm para as partículas de maghemita.

Lembramos que o valor do diâmetro fornecido pela técnica de raios-X é apenas uma estimativa. Para partículas pequenas, da ordem de unidades de nanômetros, outras fontes de erros devem ser levadas em consideração na relação de Sherrer e não serão discutidas aqui. O espectro de raios-X é característico da estrutura de maghemita, com planos de reflexões (hkl) bem definidos. O valor preciso do diâmetro médio das nanopartículas é determinado na seção seguinte por microscopia eletrônica de transmissão.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Usar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para determinação do diâmetro médio das nanopartículas magnéticas. Esse valor é extremamente importante, uma vez que parâmetros calculados via magnetização e birrefringência são fortemente dependentes do valor preciso do diâmetro da partícula.

O experimento de microscopia eletrônica de transmissão inicia-se com a diluição da mostra original em 1:1000, tornando a amostra diluída o suficiente para se obter imagens de boa qualidade necessárias para realizar a contagem e determinar o valor do diâmetro de cada nanopartícula. Logo após a diluição, a amostra é pipetada em uma superfície adequada, com a finalidade de obter a fixação das partículas e a evaporação do solvente. A obtenção das imagens foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília. O microscópio utilizado é da marca Jeol, modelo 1011.

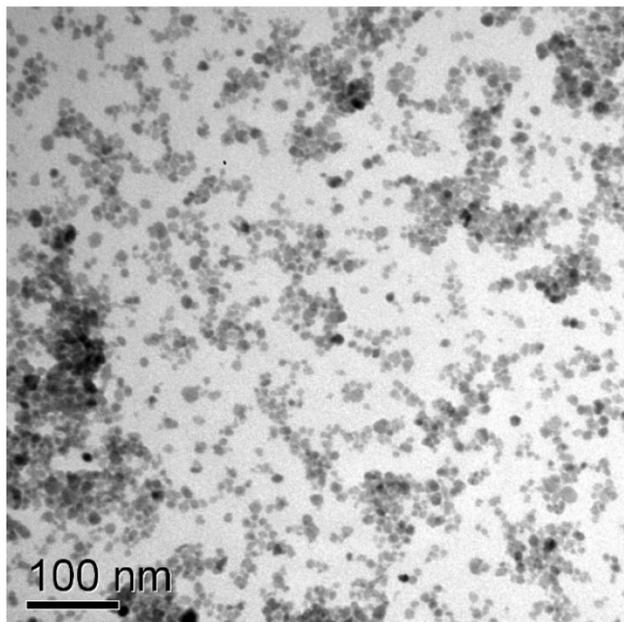


Figura 2.3: Imagem das partículas de maghemita feita por microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 2.2: Exemplo de contagem de partículas e medidas de diâmetros.

n	Diâmetro (nm)
1	2,000
2	2,667
3	2,749
\vdots	\vdots
2550	18,868
2551	18,962
2552	19,379

Após obtidas as imagens das partículas magnéticas (**Fig. 2.3**) elas são manipuladas no programa *Image-Pro Plus*. A calibragem da faixa padrão de tamanho da imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão é realizada com relação ao tamanho de um *pixel* (menor unidade de uma foto digital). O processo de medida fica restrito à escolha das partículas e em arrastar uma linha sobre o diâmetro das mesmas. Imediatamente o programa atribui um número à partícula contada (n) e o valor do diâmetro (D) que é computado e armazenado em um banco de dado, podendo ser manipulado em programas como *Origin*, *Scientist* e *Excel*. A parte inicial e final da contagem de partículas da amostra de maghemita está descrita na **Tab.: 2.2**.

A metodologia adotada para a montagem do histograma toma como base o trabalho de Sturges, 1926 para calcular o número de classes de um histograma. Para facilitar o entendimento da montagem dos histograma, a **Fig. 2.4** representa um esquema básico.

O primeiro passo para a montagem do histograma é encontrar o intervalo (classes) dos diâmetros observados, tal que D_i seja o diâmetro inferior e D_s o diâmetro superior. O segundo passo é efetuar o cálculo do número de classes do histograma k , com base no número de partículas contabilizadas. Esse número de

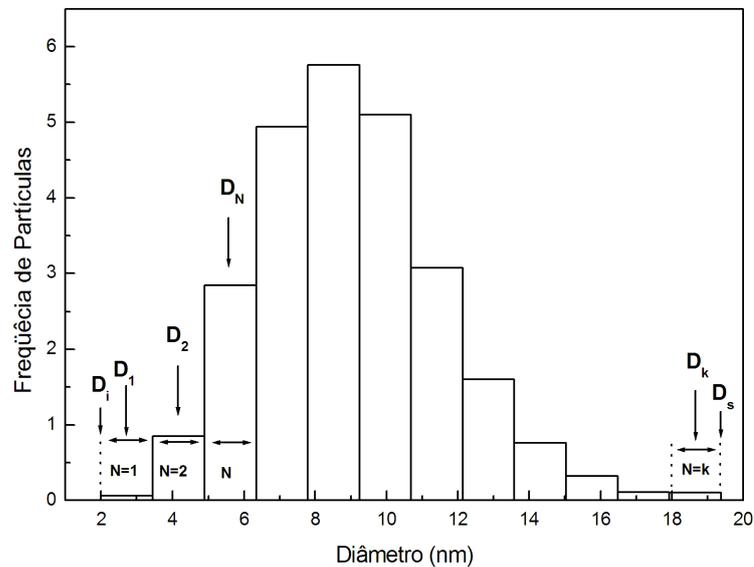


Figura 2.4: Representação esquemática da montagem de um histograma para partículas magnéticas.

classes é calculado pela formula de Sturges, **Eq. 2.2** (Sturges, 1926).

$$k = 1 + 3,222 \log(n). \quad (2.2)$$

Terceiro passo, calcula-se a largura das classes usando

$$W = \frac{D_S - D_i}{k}. \quad (2.3)$$

Quarto passo, calcula-se o valor médio das classes

$$M_W = \frac{W}{2}. \quad (2.4)$$

Logo, cada classe terá seu valor D_N dado por

$$D_N = D_i + M_W + (N - 1)W \quad (2.5)$$

Onde, N representa cada classe do histograma, $N = 1, 2, \dots, k$. Quinto passo, encontrar o número de partículas acumuladas em cada classe de largura W , ou frequência de partículas. Feito isso, monta-se o histograma, registrando-se a frequência de

Tabela 2.3: Representação dos valores de frequência de partículas *versus* diâmetro para cada classe.

Diâmetro (<i>nm</i>)	Freq. de partículas
2,724	6
4,172	85
5,621	284
7,069	494
8,517	576
9,966	510
11,414	307
12,862	160
14,310	76
15,759	32
17,207	11
18,655	10

partículas *versus* diâmetro D_N . Por fim, a base de um histograma pode ser esquematizada como ilustrado na **Fig.: 2.4**.

Considerando a amostra estudada neste trabalho, obtemos um histograma com 12 classes, correspondente a uma contagem $n = 2552$ de partículas magnéticas, como está mostrado na **Tab.: 2.3**.

A **Fig. 2.5** representa o histograma das partículas de maghemita, construído a partir dos dados da **Tab. 2.3**. O diâmetro médio $\langle D \rangle$ calculado é de $8,15 \pm 0,09$ *nm*, com dispersão $\sigma = 0,30 \pm 0,01$. Este resultado foi calculado usando a função log-normal (Cabuil e Perzynski, 1996)(**Eq. 2.6**). Outras discussões, com exemplos de aplicações encontram-se trabalhos de Chantrell et al., 1978, Bacri et al., 1987b.

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{\langle D \rangle \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-\ln^2(D/\langle D \rangle)}{2\sigma^2} \right] \quad (2.6)$$

A alta contagem de partículas magnéticas foi feita levando em consideração

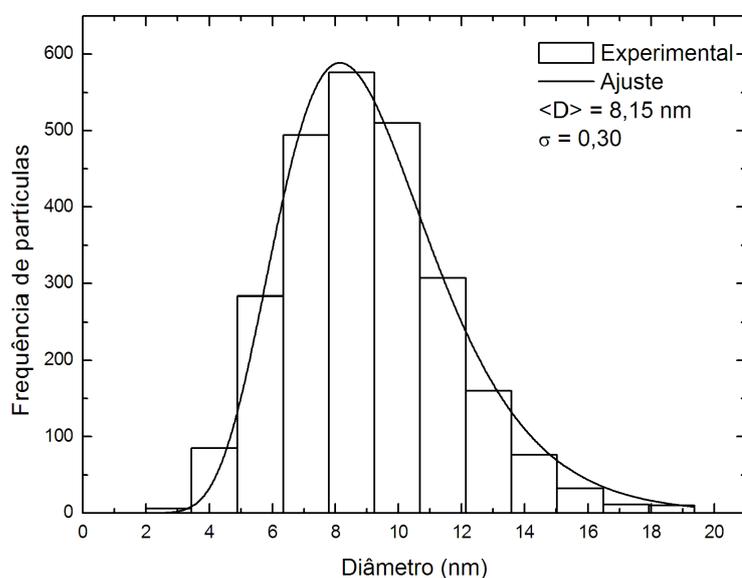


Figura 2.5: Histograma da contagem de partículas magnética *versus* diâmetro.

três imagens da microscopia eletrônica de transmissão. As imagens foram feitas de uma mesma amostra, mudando apenas a região de foco para cada foto. As demais configurações do experimento permaneceram as mesmas. A metodologia para a construção do histograma (**Fig. 2.5**) foi feita tomando considerações estatísticas e a relação de Sturges.

2.4 Nanocápsulas Magnética

A produção das nanocápsulas foi feita pela mistura de fluido magnético iônico de nanopartículas de maghemita (a mesma apresentada no histograma da **Fig. 2.5**, diâmetro médio $\langle D \rangle = 8,15 \text{ nm}$ e dispersão $\sigma = 0,29$) com solução aquosa de albumina, seguida pelos procedimentos adequados de aquecimento, polimerização e agitação, como descrito na literatura (Simioni et al., 2006). Os valores encontrados para o diâmetro médio e para a polidispersão das nanocápsulas foram 73 nm e $0,37$, respectivamente. Os dados foram ajustados pela função log-normal, seguindo

a metodologia descrita no **Seção 2.3.2**. A **Fig. 2.6** mostra o histograma dos diâmetros das nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas magnéticas obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.

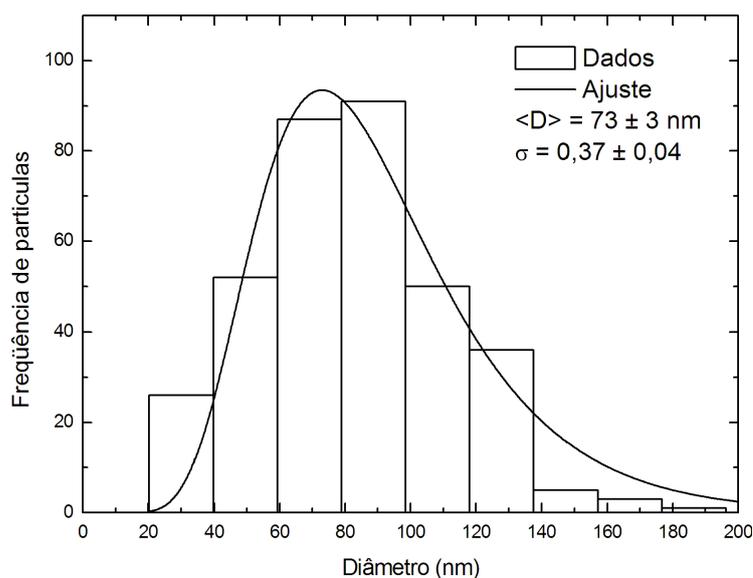
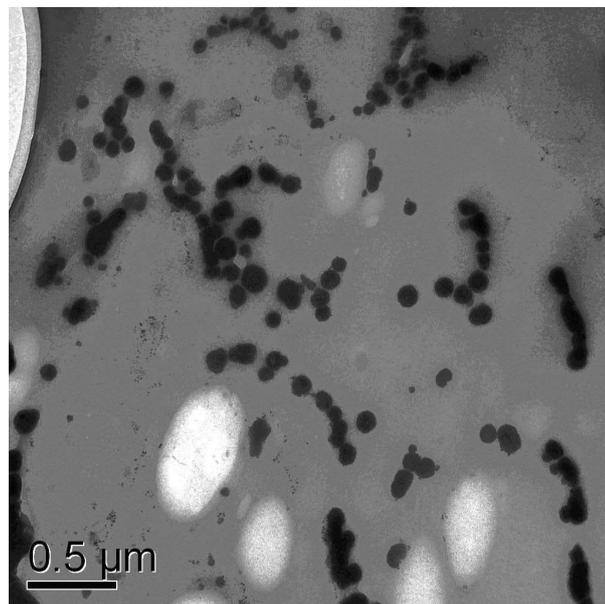
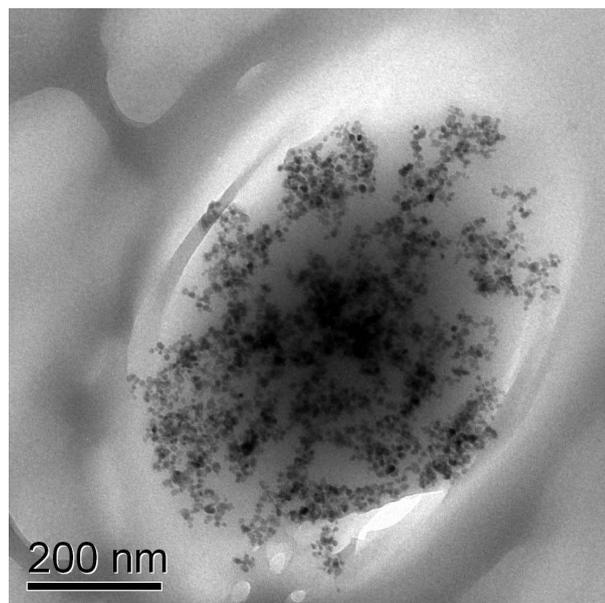


Figura 2.6: Histograma do diâmetro das nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas magnéticas de maghemita.

A **Fig. 2.7** apresenta duas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A **Fig. 2.7(a)** representa parte de uma foto das nanocápsulas de albumina usada para a produção do histograma (**Fig. 2.6**) e determinação do diâmetro médio. A outra imagem, **Fig. 2.7(b)**, foi adquirida durante o processo de dissolução por acréscimo de solução salina nas nanocápsulas de albumina. A imagem sugere que as nanocápsulas apresentam aglomerados de nanopartículas magnéticas.



(a)



(b)

Figura 2.7: (a) Imagem das nanocápsulas de albumina. (b) Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de uma nanocápsula de albumina submetida à solução salina.

Capítulo 3

Fluido Magnético

3.1 Sistemas Magnéticos

Em uma análise mais fundamental dos sistemas magnéticos observamos que o fenômeno do magnetismo eletrônico é proveniente dos momentos magnéticos de elétrons que se originam de duas fontes: a primeira é devido ao momento angular orbital e a segunda devido ao momento de spin. Contudo, os materiais magnéticos, por apresentarem diferentes elementos químicos e diferentes estruturas cristalinas, apresentam comportamentos magnéticos variados, classificados como: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético, antiferromagnéticos e superparamagnético. Os fluidos magnéticos estão na classe dos materiais superparamagnéticos, extrínsecos ou intrínsecos. As seções seguintes apresentam algumas das características básicas de cada uma dessas classes de materiais, dando mais ênfase ao superparamagnetismo (Cullity, 1972), (Bozorth, 1968) (Chikazumi, 1978).

3.1.1 Diamagnetismo

Diamagnetismo é um fenômeno magnético fraco, apresentado pelos materi-

ais quando submetidos a campos magnéticos. O momento magnético induzido nesses materiais é devido ao movimento orbital dos elétrons e apresenta sentidos oposto ao campo magnético externo. É importante lembrar que diamagnetismo é um efeito encontrado em todos os materiais, mas por ser fraco, ele acaba sendo mascarado por outros fenômenos magnéticos mais fortes.

3.1.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo refere-se à tendência ao alinhamento dos momentos magnéticos atômicos individuais de materiais que não apresentam uma magnetização efetiva na ausência de campo externo, conseqüência da ausência de interação de troca entre vizinhos. Porém, na presença de campo magnético externo, passam a apresentar uma magnetização diferente de zero. O alinhamento desses momentos magnéticos apresenta-se no mesmo sentido do campo externo aplicado. Nota-se que a tendência ao alinhamento dos dipolos magnéticos encontra oposição no efeito da agitação térmica. Por outro lado é oportuno lembrar que materiais magneticamente ordenados (ferromagnéticos ou ferrimagnéticos) apresentam o paramagnetismo em temperaturas acima da temperatura de transição de Curie.

3.1.3 Ferromagnetismo

Nos materiais ferromagnéticos os efeitos magnéticos são expressivos, conseqüência da interação de troca entre sítios magnéticos vizinhos. O ferromagnetismo é responsável pela maior parte dos materiais magnéticos permanentes existentes atualmente. Entre os elementos ferromagnéticos mais importantes estão o Fe, Ni e Co, bem como as suas ligas. A magnetização nesses materiais aparece devido à combinação das propriedades de cada átomo individual e devido à estrutura cristalina que o sólido apresenta.

3.1.4 Ferrimagnetismo

Materiais ferrimagnéticos são aqueles que apresentam momentos magnéticos proveniente de átomos de diferentes sub-redes com momentos magnéticos opostos (não iguais). Como resultado, esses materiais apresentam uma magnetização espontânea, semelhante aos materiais ferromagnéticos. Portanto, esses materiais também apresentam temperatura de transição; que para valores acima da temperatura de Curie a magnetização resultante é nula, e esses materiais apresentam características paramagnéticas. Outra peculiaridade, é que esses materiais apresentam pontos de compensação da magnetização, em que para dada temperatura, a magnetização apresentada pela sub-redes com momentos magnéticos opostas sem anulam. Ferrimagnetismo é exibidos por ferritas, como por exemplo, a ferrita de magnetita que apresentam diferentes ions de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em diferentes sub-redes.

3.1.5 Antiferromagnetismo

Nos materiais que exhibe antiferromagnetismo, os momentos magnéticos dos átomos, normalmente estão relacionados ao spin dos elétrons, alinhados regularmente com os outro spin que formam a vizinhança, porem apontados em direções opostas. Na ausência de campo magnético externo, os materiais antiferromagnético apresentam uma magnetização total nula. Na presença de campo magnético externo, comportamento do tipo ferromagnético são exibidos na fase antiferromagnética, com valores absolutos da magnetização de uma das subredes.

3.1.6 Superparamagnetismo

Para explicar a flutuação térmica do momento magnético em alguns sistemas formados de partículas finas, Néel propôs o conceito de superparamagnetismo (Neel, 1955). Ele observou que para uma partícula constituída de um monodomínio

magnético ter a direção do momento magnético alterada, o mesmo teria que, necessariamente, vencer uma barreira de energia magnetocristalina dada por KV , onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e V o volume da partícula magnética. Como cada partícula possui um momento magnético efetivo que supera o de um átomo por quatro ou cinco ordens de grandeza, o sistema pode ser analisado pelo modelo clássico de paramagnetismo, justificando o termo superparamagnetismo (Jacobs e Bean, 1955; Bean, 1955).

Na ausência de campo magnético externo os momentos magnéticos das partículas estão orientados ao acaso; o material não apresenta magnetização efetiva, sendo a desordem das direções dos momentos magnéticos dominada pela agitação térmica. Aumentando-se o campo externo aplicado, os momentos magnéticos associados às partículas tendem a se orientar com a direção do campo, seja girando com a partícula (é o que identificamos como superparamagnetismo extrínseco), seja girando em relação ao eixo de fácil magnetização da estrutura cristalina da partícula (é o que identificamos como superparamagnetismo intrínseco). Com isso, uma magnetização diferente de zero é apresentada pelo material. Para campos externos elevados, tal que todos os momentos magnéticos estejam alinhados, temos a situação de saturação da direção dos momentos magnéticos e a magnetização da amostra é máxima. Porém, se retirarmos o campo externo aplicado, temos novamente a situação de magnetização nula, com momentos magnéticos das partículas orientados de forma aleatória.

Para descrever o comportamento de um sistema paramagnético clássico, considera-se os limites da teoria clássica de Langevin, podendo-se assim obter a equação para a magnetização de um fluido magnético sem interação dipolar (Kittel, 1978; Anton et al., 1990):

$$M = M_S^S \left(\coth(X) - \frac{1}{X} \right) = M_S^S L(X) \quad (3.1)$$

em que $L(X)$ é a função de Langevin. $M_S^S = M_S^p \phi(D)$, a magnetização de saturação do fluido, M_S^p a magnetização de saturação da partícula, $\phi(D)$ a fração volumétrica

das partículas de diâmetro D e $X = \mu H/k_B T$. Na definição de X , μ é o momento magnético da partícula, H o campo magnético externo, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Nos limites extremos de campo aplicado tem-se:

$$\lim_{X \rightarrow 0} L(X) = \frac{X}{3} \Rightarrow M = \frac{M_S^p \mu}{3k_B T} H = \chi_0 H \quad (3.2)$$

$$\lim_{X \rightarrow \infty} L(X) = 1 \Rightarrow M = M_S^S \quad (3.3)$$

Observando a análise acima notamos que para valores pequenos do argumento X a magnetização apresenta um comportamento linear com o campo aplicado; χ_0 é a susceptibilidade. Para valores altos do argumento X a magnetização atinge o seu valor de saturação M_S^S .

3.2 Campos Coercivos em Partículas Finas

Campo coercivo é entendido como o campo necessário para forçar a magnetização residual ao seu estado de indução magnética nula. Em sistemas particulados esse campo coercivo depende do tamanho das partículas e, portanto, da quantidade de domínios magnéticos existentes. Observando a **Fig. 3.1** podemos fazer algumas considerações com relação à coersividade e ao diâmetro da partícula.

Para partículas que apresentam diâmetros menores que o diâmetro crítico D_P não há campo coercivo; elas são consideradas partículas superparamagnéticas, representadas pela região SP . Partículas com diâmetro um pouco maior, até um certo valor D_s antes de serem consideradas multidomínio, apresentam um campo coercivo crescente com o diâmetro. Para partículas multidomínios observamos que o campo coercivo decresce assintoticamente. É interessante observar a possibilidade da existência do mesmo valor de campo coercivo para partículas com diâmetros diferentes presentes no fluido magnético, principalmente para fluidos contendo partículas com diâmetro médio próximo de D_s ; (observar D_s na **Fig. 3.1**). Na **Fig. 3.2**

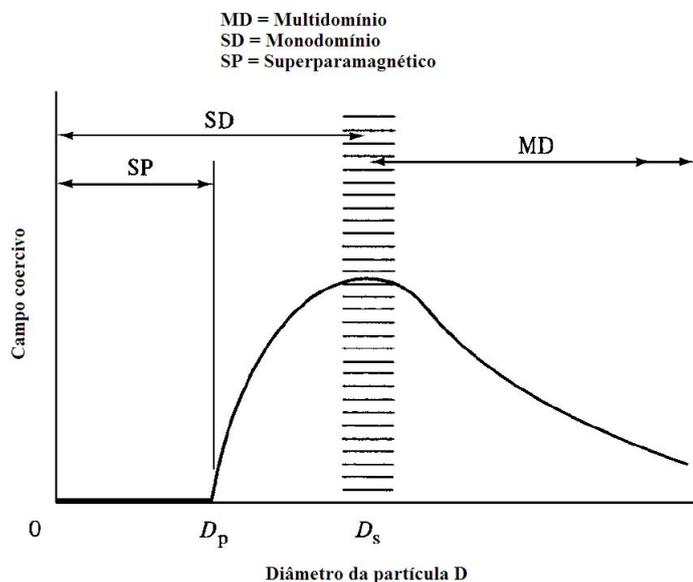


Figura 3.1: Representação da coercividade em função do diâmetro da partícula (Cullity, 1972).

podemos observar o comportamento do campo coercivo em função do diâmetro, para diferentes materiais (Cullity, 1972).

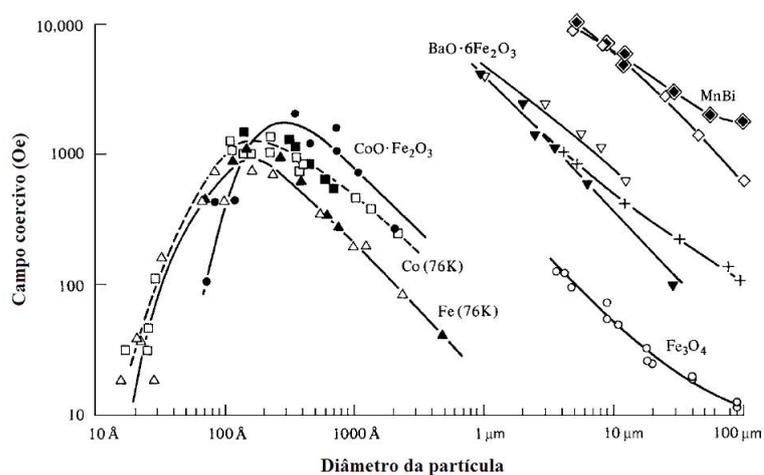


Figura 3.2: Campo coercivo de partículas para diferentes materiais *versus* diâmetros (Cullity, 1972)

3.3 Estabilidade em Fluidos Magnéticos

O fluido magnético é um colóide constituído de nanopartículas magnéticas com dimensões da ordem de nanômetros suspensas em uma matriz líquida não magnética. Para manter esse sistema estável é preciso controlar o diâmetro das nanopartículas, a temperatura, as interações partícula-partícula e as interações entre as partículas e o líquido carreador. Caso contrário pode ocorrer separação de fases no sistema, seguida de precipitação.

3.3.1 Mecanismo de Estabilidade

A estabilidade do fluido magnético resulta de um equilíbrio sutil entre as interações das partículas com as moléculas do solvente e as interações que ocorrem entre as partículas. Além disso, as partículas devem ser quimicamente estáveis e fisicamente pequenas a fim de que a agitação térmica evite a tendência de precipitação pela interação gravitacional. Normalmente, a estabilidade das partículas está intimamente ligada ao tratamento adequado da superfície da partícula, o que determina as características do fluido magnético, classificando-o como iônico, surfactado ou surfactado-iônico. A superfície das partículas nos fluidos magnéticos iônicos é carregada eletricamente, formando uma camada superficial de carga que evita a aproximação entre as partículas por repulsão eletrostática (Qu e Morais, 1999). Em fluidos magnéticos surfactados a superfície das partículas magnéticas é coberta por uma camada molecular, que causa repulsão estérica entre partículas (Rosensweig, 1985; Bacri et al., 1987a). Os fluidos surfactados-iônicos são estabilizados através de uma estrutura superficial ao mesmo tempo iônica e surfactada (Da Silva et al., 1997). Nesse último caso, o fluido magnético produzido pode ser adequado para aplicações biológicas e médicas e poderá ser classificado como fluido magnético biocompatível, dependendo do resultado de testes biológicos.

3.3.2 Movimento Browniano

Tomando como parâmetro o movimento das partículas no fluido, devemos considerar que a velocidade v das partículas no meio deve ser igual ou superior à velocidade de sedimentação. A velocidade de sedimentação pode ser estimada pela relação de Stokes, encontrada nos livros que trata o assunto dinâmica de fluidos, tal como o livro de Prieve. A força de fricção que uma partícula de raio a_p sofre em um meio líquido com viscosidade η é:

$$F = 6\pi a_p \eta v \quad (3.4)$$

Para partículas com aceleração nula que sofrendo somente ação da gravidade, efeito de empuxo e fricção temos que:

$$v_S = \frac{2ga_p^2(\rho_p - \rho_L)}{9\eta} \quad (3.5)$$

em que v_S é a velocidade de sedimentação, g a aceleração da gravidade, ρ_L e ρ_p as densidades das fases líquida L e sólida p do colóide, respectivamente. Então, pode-se estimar o diâmetro $\langle D \rangle$ das partículas de forma que não haja sedimentação por ação da força gravitacional, tomando-se como ponto de partida, que razão entre energia térmica e cinética das partículas no meio deve ser maior ou igual a 1, assim temos:

$$\frac{k_B T}{\frac{1}{2} \frac{\pi}{6} (2a_p)^3 \rho_p v_S^2} \geq 1 \quad (3.6)$$

e logo,

$$\langle D \rangle \leq 2,5 \left[\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_p (\rho_p - \rho_L)^2 g^2} \right]^{1/7}. \quad (3.7)$$

3.3.3 Interações

Interações que consideram as forças de natureza magnética e elétrica. Primeiramente, consideramos a interação do dipolo magnético $\vec{\mu}$ com um campo magnético

\vec{B} , resultando em um termo de energia dado por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.8)$$

Considerando que \vec{B} seja um campo produzido por outra partícula no fluido, pode-se calcular a energia associada a esse par de dipolos sabendo-se que o campo magnético produzido por um dipolo no ponto P qualquer é:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{M_S^S V}{r^3} [-\hat{d} + 3(\hat{d} \cdot \hat{r})\hat{r}] \quad (3.9)$$

onde V é o volume do dipolo, \vec{r} é a distância do dipolo ao centro P e \vec{d} é o vetor que representa a distância polo-polo. Portanto, manipulando as duas equações anteriores obtêm-se a energia de interação entre o par de dipolos magnéticos:

$$E_{PP} = \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}) \right] \quad (3.10)$$

Tomando as devidas considerações vetoriais essa energia pode ser repulsiva ou atrativa.

O outro tipo de interação é a eletrostática, presente em fluidos magnéticos iônicos. A estabilidade coloidal nesse caso depende também da densidade de carga na superfície da partícula. Considerando-se partículas magnéticas idênticas pode-se escrever a interação eletrostática como (Ivanov, 1997):

$$E_{EL} = 4\varepsilon_L d^2 \left[\frac{k_B}{q} \tanh\left(\frac{q\Psi_S}{4k_B T}\right) \right]^2 \frac{\exp(-\kappa(r-d))}{r} \quad (3.11)$$

onde ε_L é a permissividade do solvente, q a carga do contra íon da camada elétrica, κ é o inverso do comprimento de Debye e Ψ_S o potencial de Stern.

A interação descrita pela aproximação de van der Waals e mais tarde estendida por Hamaker considera o caso de partículas esféricas idênticas. Pode-se escrever que a interação entre duas partículas esféricas de raio a_p é:

$$E_W = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a_p^2}{r^2 - 4a_p^2} + \frac{2a_p^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - 4a_p^2}{r^2}\right) \right] \quad (3.12)$$

onde r é a distância centro-a-centro entre as esferas e A é a constante de Hamaker (Hunter, 1993).

3.3.4 Configurações *Fanning* e *Coherent* de Partículas

Tomando a expressão da energia potencial magnética para um par de dipolos **Fig. 3.3** interagindo mutuamente **Eq. 3.10** e rescrevendo em coordenadas esféricas teremos:

$$E_{PP} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [1 + \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2]. \quad (3.13)$$

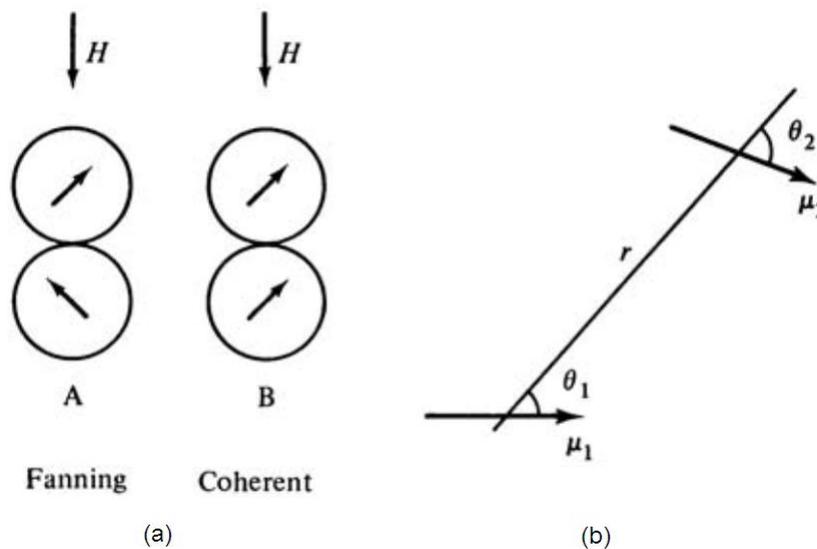


Figura 3.3: (a) Modo *coherent* e *fanning*, (b) Interação dipolo-dipolo

Para uma dada situação particular, aonde as esferas magnéticas são idênticas e com raio a e interagindo do tipo *fanning* temos que a equação da energia é (Cullity, 1972):

$$E_{PP}^f = -\frac{\mu^2}{a^3} (1 + \cos^2 \theta). \quad (3.14)$$

Esta energia depende de θ exatamente da mesma maneira que a energia de anisotropia uniaxial (Cullity, 1972). O acoplamento magnetostático entre dois dipolos, faz com que o par tenha uma anisotropia uniaxial ao longo da linha do eixo fácil que une os

dipolos e pode ser chamada de interação anisotrópica. Para encontrar a coercividade para uma cadeia de duas esferas magnéticas em um campo externo H paralela ao eixo da cadeia, devemos tomar que E_p a energia potencial proveniente do campo H como sendo $2\mu H \cos \theta$, aonde H é antiparalelo a μ . A energia total é então dada por

$$E^t = E_{PP} + E_P = -\frac{\mu^2}{a^3}(1 + \cos^2 \theta) + 2\mu H \cos \theta. \quad (3.15)$$

Esta equação pode ser interpretada levando em conta a analogia de uma partícula uniaxial revertendo *coherent*. Por isso, uma reversão *fanning* também se caracteriza por uma histerese retangular e a coercibilidade é dado pelo campo H_C , no qual os momentos viram de $\theta = 0$ para 180 *graus*. Para encontrá-lo partimos de $d^2 E^t / du^2 = 0$. O resultado, para a coercividade intrínseca é

$$H_C^f = -\frac{\mu}{a^3} = \frac{\pi M_S^S}{6}. \quad (3.16)$$

Aonde $\mu = M_S^S \left(\frac{4\pi}{a^3}\right) \left(\frac{a}{2}\right)^3$. Para duas esferas *coherent*, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ temos

$$E_{PP}^c = \frac{\mu^2}{a^3}(1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (3.17)$$

O campo coercivo é então, para o campo H aplicado paralelo ao eixo da cadeia dado por

$$H_C^c = \frac{3\mu}{a^3} = \frac{\pi M_S^S}{2}. \quad (3.18)$$

Portanto, temos que o campo coercivo *coherent* é da ordem de 3 vezes o campo coercivo *fanning*.

Ao longo da Tese trataremos as interações que envolvem configurações de partículas em *fanning* como interações do tipo (a), e as interações envolvendo partículas na configuração *coherent* como tipo (b).

Capítulo 4

Ressonância Magnética Eletrônica

4.1 Conceito Básico

Quando um campo magnético de alta frequência é aplicado a uma substância, determinados efeitos (um envolve o momento magnético do elétron, e os outros que do núcleo) de ressonância são observados a determinados valores da frequência e magnitude do campo. O efeito que envolve o momento magnético do elétron, também é chamado de ressonância paramagnética eletrônica, é uma ressonância entre o campo aplicado e o momento magnético do átomo, que geralmente é devido apenas ao spin do elétron. Ele pode ser observado em todas as substâncias, exceto as que são diamagnéticas (Cullity, 1972).

Uma forma de observar ressonância de spin experimentalmente, é quando a amostra é colocada em um campo constante de alguns milhares de Oersted ou vários décimos de um Tesla no espaçamento de um eletroímã. Fazendo Isso, faz com que os spins precessão em torno da direção do campo magnético aplicado em uma frequência tal que é proporcional campo magnético. Ao mesmo tempo, a amostra é submetida para um campo alternado perpendicularmente ao campo magnético na forma de

microondas percorrendo em um guia de ondas. Quando a frequência do campo de microondas é igual à frequência de precessão, o sistema está em ressonância, e uma queda brusca na energia de microondas transmitida é indicada por um receptor (Cullity, 1972).

Consideração básica para a ressonância magnética em nanopartículas pode ser encontrada em vários trabalhos de Morais et al. (1987, 1997); Bakuzis et al. (1999). Para compreender a descrição analítica da ressonância magnética adotaremos um sistema de coordenadas como proposto na **Fig. 4.1(a)**.

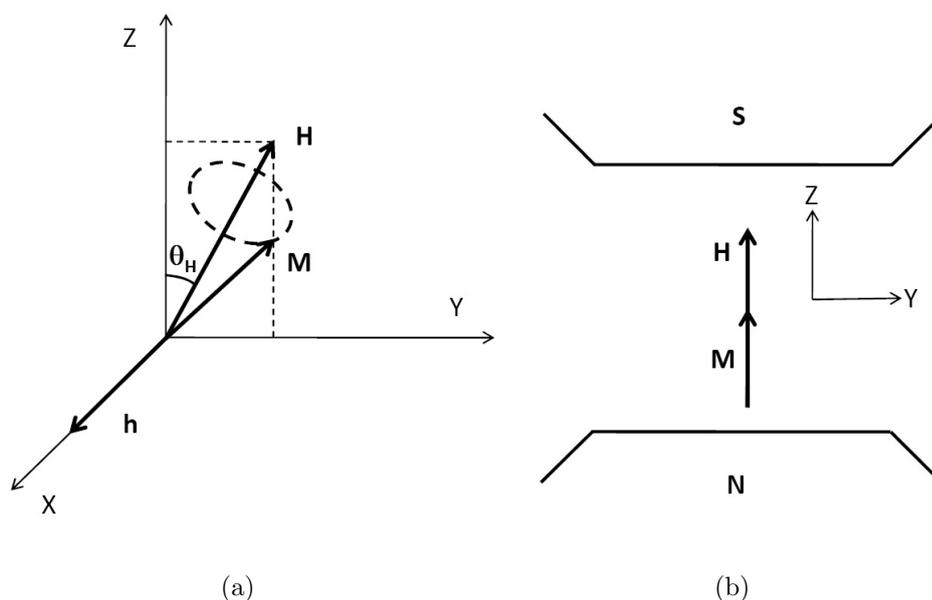


Figura 4.1: (a) Sistema de coordenadas. (b) Amostra submetida a altos campos.

Considerando a origem dos eixos XYZ , **Fig. 4.1(a)**, identifica-se a magnetização efetiva proveniente dos momentos magnéticos pela letra M , θ_H o ângulo do campo magnético aplicado H representado no plano ZY e o campo magnético proveniente da micro-onda h perpendicularmente ao campo magnético aplicado.

Por exemplo, se tomarmos uma amostra contendo nanopartículas magnética que na ausência de campo magnético externo apresenta magnetização efetiva nula, e submete-la a altos campo magnético ($\sim 15 \text{ kOe}$) e congela-la logo em seguida, pode-

mos verificar que a amostra apresenta uma magnetização efetiva não nula e orientada no sentido do campo magnético, ou seja, a magnetização e o campo magnético estão paralelos. Para variar a direção do campo aplicado no plano ZY de θ_H , gira-se o eletroímã, ou a amostra em torno do eixo X , conforme representado no sistema de coordenadas **Fig. 4.1(b)**.

Portanto, de forma simplificada, podemos dizer que a condição de ressonância depende das condições experimentais de frequência de micro-onda ω e do campo magnético efetivo H_{efe} , atuando sobre os sistema de spins, satisfazendo a expressão abaixo:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{efe} \quad (4.1)$$

onde $\gamma = ge/2m_e$ é uma constante do sistema conhecida como razão giromagnética, diretamente proporcional ao produto do fator- g pela carga do elétron e e inversamente proporcional à massa do elétron m_e . Em condições gerais, o campo efetivo pode ser escrito como:

$$H_{efe} = H_E + H_D + H_X + H_{EK}. \quad (4.2)$$

Onde identificamos H_E como sendo o campo magnético externo aplicado, que na condição de ressonância fornece o valor do campo de ressonância H_r , H_D o campo de desmagnetização, H_X o campo de troca e H_{EK} o campo de anisotropia efetiva uniaxial. Segundo a literatura (Aharoni, 1991), podemos representar o campo de troca como $H_X = 4C\nu^2/(M_S^S D^\beta)$, onde C é a constante de troca, ν é um autovalor relacionado às equações diferenciais envolvendo as funções de Bessel esféricas $dj_n(\nu)/d\nu = 0$, e β é uma constante. Com relação à anisotropia efetiva uniaxial, a literatura (Callen e Callen, 1966) faz uma expansão em termos de harmônicos esféricos e escreve essa anisotropia como $H_{EK} = H_{K2}P_2^0 \cos(\theta)$. De acordo com Dimitrov e Wysin (1994), o coeficiente do campo de anisotropia efetivo H_{K2} pode ser escrito como a soma dos coeficientes da anisotropia de volume e superfície: $H_{K2} = H_V + H_S$. É importante lembrar que H_V está relacionado com o volume interno da partícula

e é dependente da temperatura; H_S , por outro lado, é dependente tanto da temperatura quanto das características da superfície da amostra. Vega et al. (1993), propõem que o coeficiente de anisotropia de superfície possa ser escrito em termos do campo de anisotropia de superfície h_S e da razão superfície-volume (S/V), podendo ser representado por $H_S = (6/D^\alpha)h_S$, onde α próximo de 1 indica o quanto a razão $S/V = 6/D$ descreve um objeto esférico individual.

4.2 Procedimentos para Medidas de Ressonância

As medidas de ressonância magnética das nanopartículas foram realizadas usando um espectrômetro da marca BRUKER ESP 300, operando com frequência de micro-ondas em banda-X, com campo máximo do eletroímã de 20 kOe . Foi utilizada a cavidade ressonante de micro-ondas retangular de modo TE_{102} . A frequência de micro-ondas foi aferida com uso de um freqüencímetro da marca HP, modelo 5350 B. Valores típicos de campo e frequência de modulação para a cavidade retangular foram 5,0 Oe e 100 kHz . Os valores do campo de ressonância foram detectados usando um sensor Hall com precisão de 0,10 Oe , também usado para fazer o controle do campo magnético produzido pelo eletroímã.

A obtenção dos espectros nos experimentos de dependência angular foi realizada usando um goniômetro acoplado a um tubo de quartzo que sustenta o tubo capilar contendo a amostra, permitindo uma precisão de 0,5 *grau*. A frequência de micro-ondas é medida em GHz com uso de nove casas decimais. As medidas apresentaram variações da ordem de $\pm 1 kHz$, durante uma medida típica. Cada tubo capilar contendo 2 μl de amostra foi colocado cuidadosamente de forma que a amostra ficasse no centro da cavidade ressonante. Com a amostra no centro da cavidade é feita uma calibração espectrômetro para se obter o melhor fator de qualidade possível da cavidade ressonante. Durante a varredura de campo externo aplicado a

amostra absorve energia proveniente das micro-ondas para um dado valor de campo aplicado. Ao campo para o qual a amostra apresenta o máximo de absorção de micro-ondas, damos o nome de campo de ressonância H_r ou de absorção. A forma do espectro de absorção deveria ser do tipo gaussiana, mas durante o processo de aquisição de dados, e por razões técnicas, o espectrômetro registra a derivada da curva de absorção.

O que é naturalmente medido no espectro são os valores do campo de ressonância H_r , no ponto onde o espectro corta a linha de base e o valor da largura de linha de ressonância ΔH , dado pela distância à meia altura da linha de absorção ou a distância pico-a-pico ΔH_{P-P} , conforme mostra esquematicamente a **Fig. 4.2**.

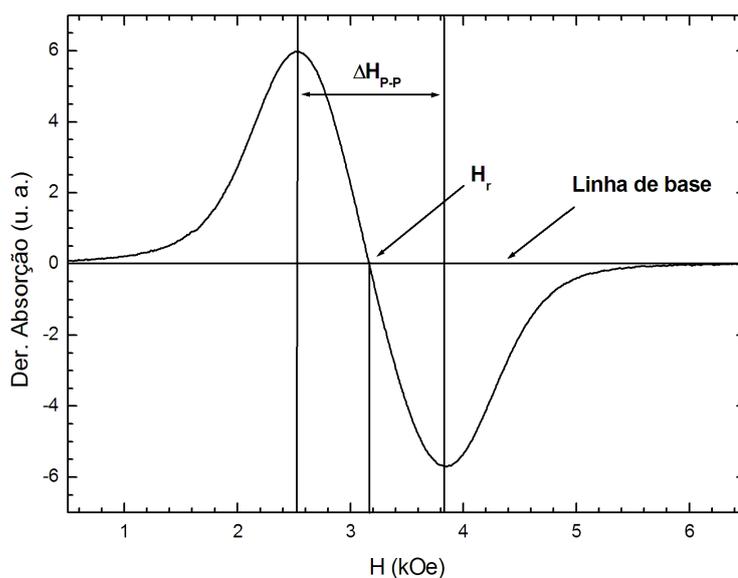


Figura 4.2: Espectro típico de ressonância magnética de partículas magnéticas.

Em alguns casos podemos nos deparar com amostras que apresentam mais de um modo de ressonância. Normalmente, os modos de ressonância apresentados nos espectros estão relacionados a propriedades intrínsecas das partículas e de interações entre partículas vizinhas, podendo ser bem resolvidos ou não.

Deslocamento do campo de ressonância

A variação do campo de ressonância de uma amostra pode estar relacionada principalmente a dois fatores. O primeiro é relativo à variação de temperatura a que a amostra é submetida, enquanto o segundo está relacionado à dependência angular do campo magnético externo ao qual a amostra está sujeita. Para compreender a dependência do campo de ressonância em função da temperatura, devemos considerar o termo relacionado ao campo de anisotropia, uma vez que o coeficiente de anisotropia de volume pode ser escrito fenomenologicamente relacionado à temperatura. Portanto, considerando que o campo de ressonância pode ser escrito segundo a expressão abaixo (Morais et al., 2000):

$$H_r = \frac{\omega_r}{\gamma} - H_D - H_A \quad (4.3)$$

onde tomamos o campo de anisotropia como $H_A = \frac{2K_{efe}}{M_S^S}$, e H_D como o campo desmagnetizante. Podemos então escrever o campo de ressonância como:

$$H_r = B + AT \quad (4.4)$$

onde, $B = \frac{\omega_r}{\gamma} - H_D - \frac{2K_0}{M_S^S}$ e $A = \frac{2k_{efe}}{M_S^S}$, tal que,

$$K_{efe} = K_0 + k_{efe}T. \quad (4.5)$$

Com essas relações podemos concluir que o campo de ressonância apresenta, em uma determinada faixa de temperatura, uma dependência aproximadamente linear com a temperatura. Por outro lado, se levarmos em conta que o campo de anisotropia depende da direção do eixo de fácil magnetização e da formação de aglomerados na amostra, podemos escrever que o campo de ressonância depende ainda do ângulo com o campo externo aplicado, segundo a relação abaixo (Bakuzis et al., 1999):

$$H_r = \frac{\omega_r}{\gamma} - H_D - \frac{4C\nu^2}{M_S^S} - \frac{H_{K2}}{2}(3\cos(\theta - \phi)^2 - 1). \quad (4.6)$$

Para calcular a variação angular obtém-se vários espectros para uma determinada amostra, todos em função das posições angulares do campo aplicado, partindo da configuração paralela em que a amostra é congelada na presença de campo magnético até a configuração antiparalela, de 0 até 180 *graus*. Depois de ter todos os valores dos campos de ressonância faz-se o gráfico da variação angular em função do campo de ressonância.

Alargamento da linha de ressonância

O alargamento da linha de ressonância em função da temperatura é obtido segundo o método dos momentos (Van Vleck, 1948), que para um tratamento clássico chega-se a seguinte expressão (Morais et al., 1995):

$$\Delta H_{P-P} \cong \frac{5g\beta Sn}{d^3} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (4.7)$$

Na expressão anterior assumimos que $g = 2$, β é o magneton de Bohr, S o spin do sítio magnético em questão, n o número de sítios magnéticos presentes na nanopartícula, d a distância entre nanopartículas, e ΔE a barreira de energia que pode incluir várias contribuições. Para o sistema estudado, as principais contribuições para a barreira de energia normalmente são a energia magnetocristalina, a energia Zeeman e a energia de interação dipolar magnética (Morais et al., 1996).

Como podemos observar, a expressão acima está intimamente relacionada ao número de spins que contribui para o momento magnético efetivo da nanopartícula, à distância d entre as nanopartículas e à temperatura do sistema.

Anisotropia magnética

Para estimar o valor da anisotropia magnética considera-se a **Eq. 4.4**, aonde podemos analisar os dados do campo de ressonância em função da temperatura.

Portanto, tendo o valor da magnetização de saturação M_S^S (*core*), podemos estimar o valor do coeficiente de anisotropia efetiva k_{efe} (Gonçalves et al., 2001b,a).

4.3 Medidas de Ressonância

Essa seção apresenta as medidas de ressonância magnética e as considerações para obtê-las. Os resultados das medidas de ressonância magnética são apresentados nos seguintes tópicos: Medidas de ressonância para diferentes diluições, medidas de ressonância para diferentes temperatura e medidas de ressonância para diferentes orientações do campo magnético aplicado para amostras orientadas na presença de campo magnético e congeladas. No final de cada seção apresenta uma breve discussão do tópico relacionado.

4.3.1 Medidas de Ressonância para Diferentes Diluições

Para obter resultados sem influência do tempo pós-diluição, parte da amostra mãe foi diluída no mesmo dia de execução do experimento. As diluições foram preparadas usando equipamentos calibrados e de boa precisão. Para esse experimento preparou-se 16 diluições na seguinte ordem: amostra estoque, diluição 1:8 (12,5 %), 1:12 (8,3 %), 1:16 (6,3 %), ..., e 1:64 (1,6 %). Em alguns casos é conveniente tratar as diluições em termos da concentração percentual. Durante a execução do experimento cuidados como usar sempre a mesma quantidade de amostra ($2 \mu l$) foram considerados. O porta-amostras é um tubo capilar com diâmetro interno de $0,5 \text{ mm}$ de uso comercial em exames biomédicos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e mesma configuração do espectrômetro.

A seguir, na **Fig. 4.3**, apresentamos o conjunto de espectros de ressonância magnética para diferentes diluições, segundo as especificações citadas anteriormente. As medidas apresentam boa concordância com o esperado, com exceção de diluição

1:28 que apresenta baixa intensidade. Esse resultado pode ter sido influenciado por possível quantidade reduzida de amostra inserida no porta-amostras.

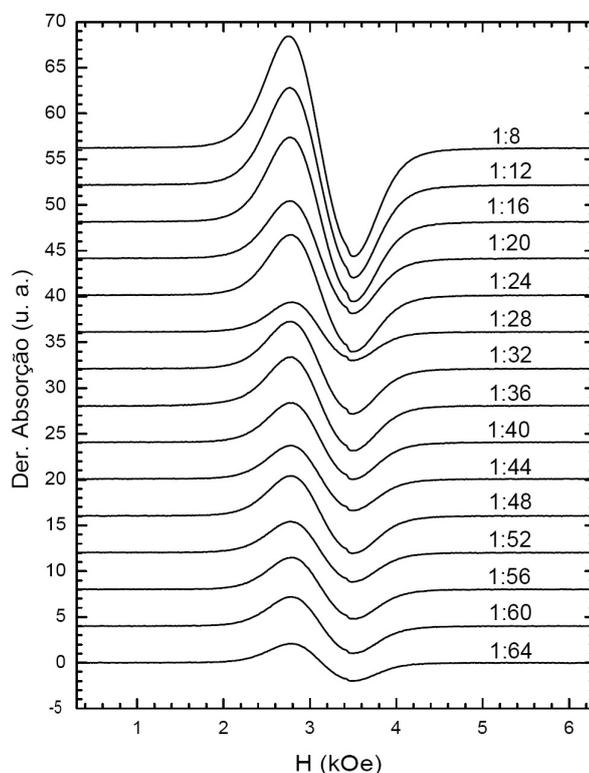


Figura 4.3: Espectros de ressonância de fluido magnético para diferentes diluições.

Discussão e Análise: Medidas de Ressonância para Diferentes Diluições

O tratamento das medidas de ressonância para diferentes diluições ou concentrações de partículas foi realizado separadamente. Cada espectro foi ajustado com quatro componentes para representar a absorção ressonante de micro-ondas. As componentes ajustadas são compostas de três linhas lorentzianas **La**, **Lb**, **Le** e uma linha gaussiana **Ga**, conforme representado na **Fig. 4.4**, que mostra o espectro da diluição 1:8. Todos os espectros em função da concentração apresentam forma aparentemente simétrica. O melhor ajuste corresponde a uma linha gaussiana **Ga**

na região central do espectro, com duas linhas lorentzianas, **La** e **Lb**, de cada lado, e uma linha **Le** para representar a absorção ressonante, supostamente de elétrons livres ou partículas extremamente pequenas.

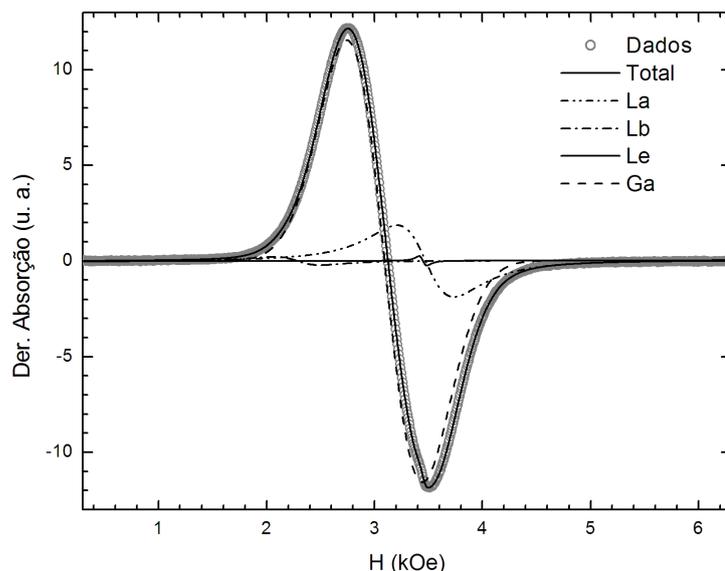


Figura 4.4: Deconvolução do espectro de ressonância, diluição 1:8.

Os valores de campo de ressonância e largura de linha provenientes de cada componente são apresentados na **Fig. 4.5**. As componentes são ajustadas por retas ordinárias para obter os valores das inclinações de cada componente da deconvolução, a fim de serem comparados entre si. A linha **La** é caracterizada por nanopartículas menores em comparação ao tamanho médio, enquanto a linha **Lb** é caracterizada por nanopartículas maiores. Essas atribuições são interpretadas como conseqüências da contribuição das interações de troca $H_X = 4C\nu^2/M_S^S D^\beta$ e da anisotropia de superfície $H_S = (6/D)h_S$, que são inversamente proporcionais ao diâmetro da nanopartícula. Os valores dos coeficientes lineares e angulares proveniente dos ajustes das retas são mostrados na **Tab.: 4.1**.

As linhas representadas por **La** e **Lb** (**Tab.: 4.1**) são as que apresentam maiores variações, como mostrado pelo coeficiente angular, possivelmente pela

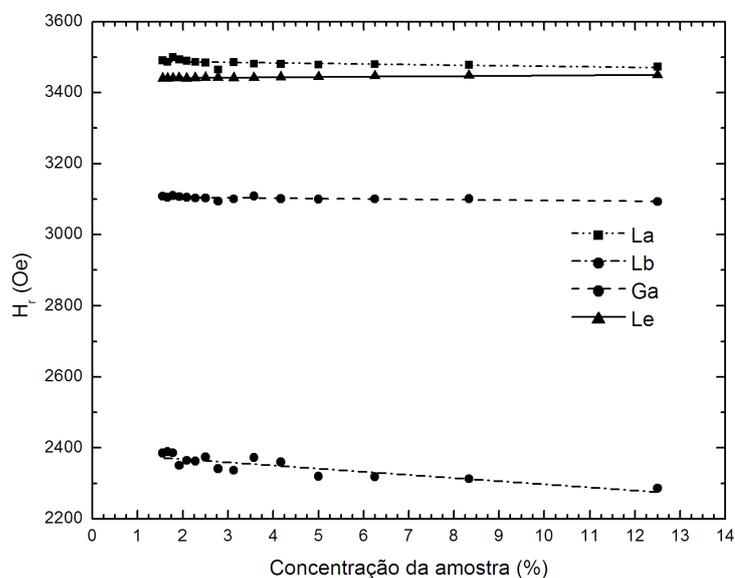
Tabela 4.1: Coeficientes lineares b e angulares a ajustados aos valores do campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH para amostra com diferentes concentrações. **Fig.** 4.5(a) e 4.5(b)

	$H_r = b + aC$		$\Delta H = b' + a'C$	
	b (Oe)	a (u. a.)	b' (Oe)	a' (u. a.)
La	3489 ± 3	$-1,5 \pm 0,6$	480 ± 4	$-1,4 \pm 0,7$
Ga	3107 ± 2	$-1,0 \pm 0,3$	396 ± 1	$1,3 \pm 0,2$
Lb	2385 ± 7	-9 ± 1	299 ± 14	3 ± 2
Le	$3439,1 \pm 0,4$	$0,96 \pm 0,09$	49 ± 2	$1,6 \pm 0,5$

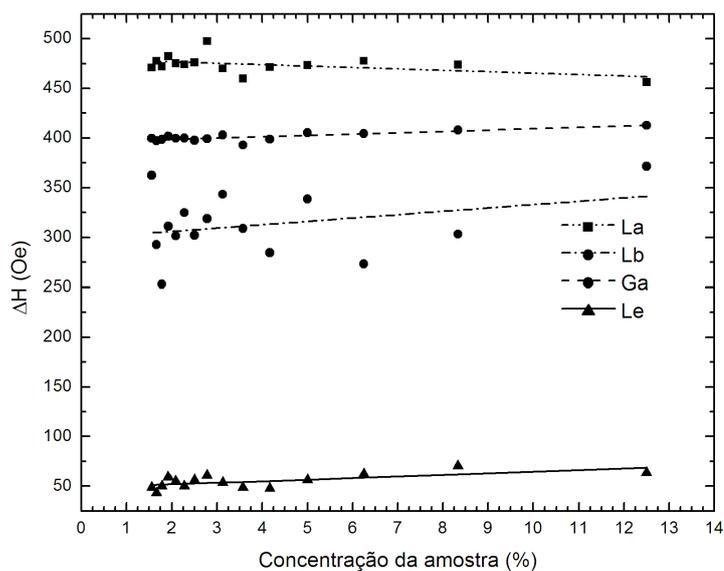
formação de cadeias de partículas ou aglomerados, pois o aumento da concentração de partículas favorece a formação de cadeias. Esse argumento é reforçado pelo expressivo alargamento da linha **Lb** (**Fig.** 4.5(b)). Resultados como esses, bem como a escolha do tipo de linha (lorentziana) para representá-los, já eram esperados por Bakuzis 2000, conforme descreve em sua Tese de Doutorado. A linha contínua na **Fig.** 4.5 representa talvez o sinal proveniente de elétrons livres (campo de ressonâncias em 3439,1 Oe para a banda-X, e largura de linha típica de 49 Oe) existentes na solução da amostra, ou pode ser proveniente das partículas extremamente pequenas ou do próprio solvente com pH ácido utilizado para fazer a diluição.

A **Fig.** 4.6 mostra o valor da intensidade de cada linha, proveniente da deconvolução do espectro. Os valores foram calculados tomando como base a área sob cada linha, cálculo realizado por meio da integração do espectro para obter a assinatura da absorção.

Era de se esperar que a intensidade escalasse linearmente com a concentração, tendo uma correspondência $I \propto AC^{1-\delta}$ com $\delta = 0$ e A constante. No entanto, ocorre que, por motivo das interações magnéticas entre as nanopartículas, o valor real da concentração é mascarado. Portanto, o valor da intensidade escala



(a) Campo de ressonância.



(b) Largura de linha.

Figura 4.5: (a) Campo de ressonância de cada componente. (b) Largura de linha em função da concentração de amostra. Os valores foram ajustados por uma função linear.

segundo uma lei de potência com $\delta > 0$. Os valores de α encontrados são 0,28 e 0,35 para as linhas **Ga** e **La**, respectivamente. As linha **Lb** e **Le** seguem um

correspondência linear.

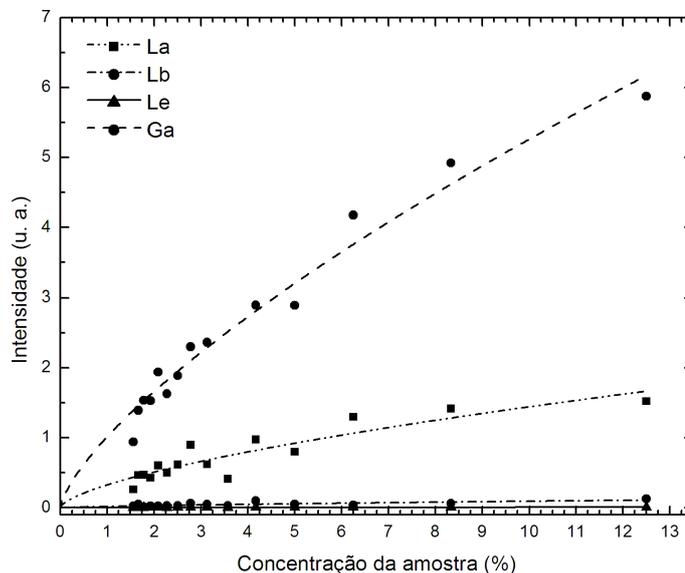


Figura 4.6: Intensidade de cada linha componente resultante da deconvolução do espectro de ressonância em função da concentração de amostra.

4.3.2 Medidas de Ressonância para Diferentes Temperaturas

A **Fig. 4.7** apresenta os espectros de ressonância magnética obtidos da amostra mãe em função da temperatura, com variação de 10 em 10 K , no intervalo de 100 - 230 K . O resfriamento foi realizado através de um criostato, usando-se fluxo de nitrogênio para se obter as temperaturas desejadas. Os espectros correspondem ao esperado, com variação da posição do campo de ressonância e largura da linha de absorção.

Discussão e Análise: Medidas de Ressonância para Diferentes Temperaturas

Em primeira análise, os espectros de ressonância obtidos para amostra mãe foram analisados em termos do campo de ressonância correspondente ao máximo de

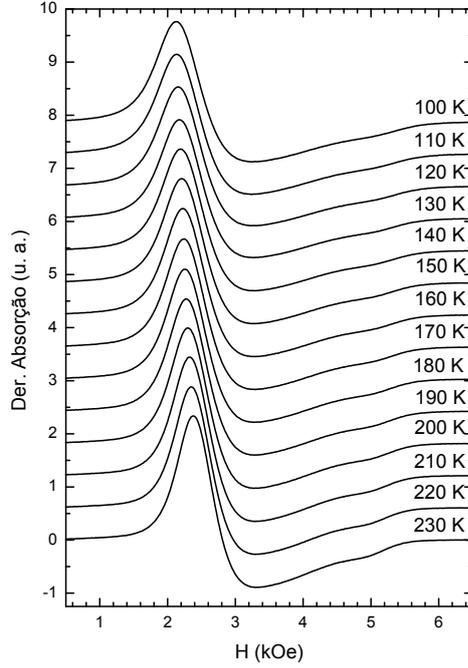
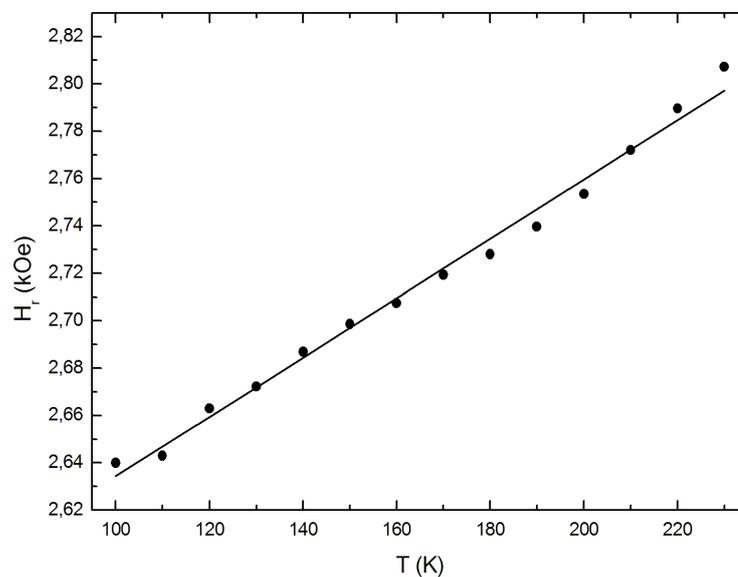
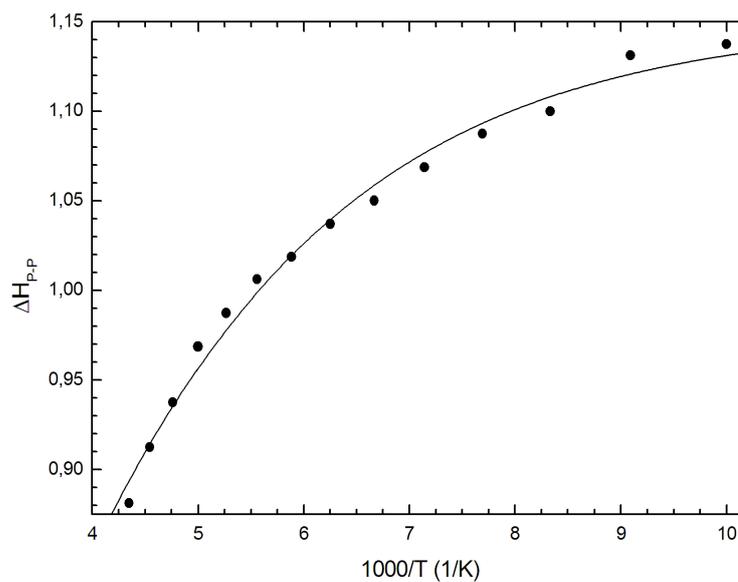


Figura 4.7: Espectros de ressonância da amostra mãe para diferentes temperaturas.

absorção de micro-ondas H_r e em função da largura de linha ΔH_{P-P} obtidos diretamente do espectros. Os resultados relacionados a esses parâmetros são apresentados na **Fig. 4.8**. A linha contínua nos dados de $\Delta H_{P-P} \times T$ representa os resultados do ajuste usando a **Eq. 4.7** com $\Delta H_0 = 1150 \pm 5 \text{ Oe}$, $\Delta E = (6,6 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ erg}$, e $n_{MR} = (2,06 \pm 0,01) \times 10^4$. Os cálculos foram realizados usando $S = 5$ (Lee e Lee, 2006), como recentemente reportados para maghemita. A análise da dependência da temperatura *versus* o campo de ressonância $H_r \times T$ é realizada considerando a **Eq. 4.4**, e já é bem estabelecida na literatura (Wu et al., 2004; Hsu et al., 2005). Os valores encontrados para os parâmetros são: $A = 1,25 \pm 0,03 \text{ Oe/K}$ e $B = 2509 \pm 6 \text{ Oe}$, onde A e B representam as seguintes expressões, $B = \omega_r/\gamma - H_D - 2K_0/M_S^S$ e $A = 2k_{efe}/M_S^S$. Os parâmetros ω_r , γ , H_D , K_0 , M_S^S e k_{efe} representam a frequência de ressonância, razão giromagnética, campo demagnetizante, anisotropia magnética do *bulk*, magnetização de saturação e o coeficiente de anisotropia efetiva da su-



(a) Campo de ressonância.



(b) Largura de linha.

Figura 4.8: (a) Campo de ressonância para o máximo de absorção de micro-ondas, e (b) largura de linha pico-a-pico em função da temperatura.

perfície, respectivamente. Como discutido na literatura, $k_{efe} = (6/D)k_S = K_S$, onde D é o diâmetro da partícula, k_S é o coeficiente de anisotropia de superfície e

K_S a anisotropia de superfície (Morais et al., 2000).

Outra análise foi feita para os espectros de ressonância em diferentes temperaturas. Essa análise foi feita devido à deformação nos espectros de ressonância, resultante da interação entre as partículas. Todos os espectros foram tratados separadamente. O ajuste para a deconvolução do espectro de ressonância foi realizado considerando 5 linhas de absorção: 1 lorentziana **La** e 4 gaussianas **G0**, **Ga**, **Gb** e **Gc**. A opção por este número de linhas foi tomada para facilitar a análise das interações entre partículas e as intensidades para cada região do espectro de ressonância, afim de permitir o menor erro nos cálculos de cada área. A **Fig. 4.9** representa dois espectros em função da temperatura, 100 K e 230 K .

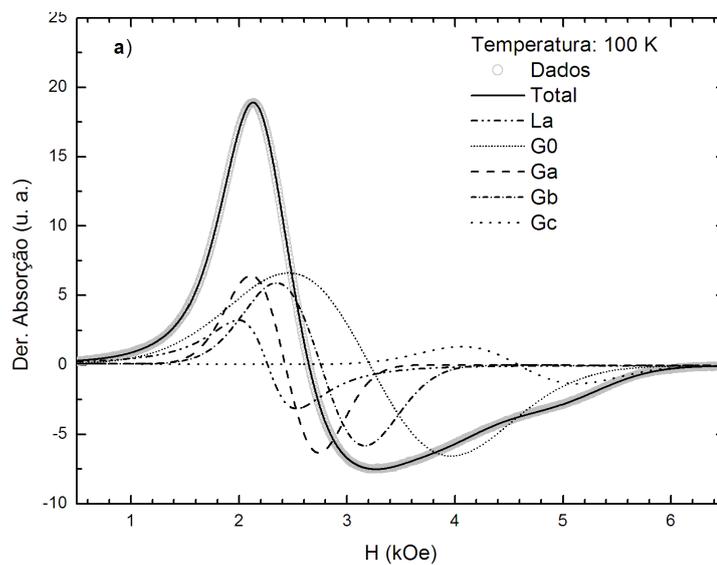
A **Fig. 4.10(a)** apresenta os valores de campo de ressonância para cada linha proveniente do ajuste da deconvolução dos espectros obtidos em função da temperatura.

As linhas ajustadas aos dados apresentados na **Fig. 4.10(a)** foram feitas tomando a **Eq. 4.4**. Com essa equação, calcula-se os valores dos coeficientes lineares e angulares, B e A , e conseqüentemente os valores de H_D campo desmagnetizante e k_{efe} constante de anisotropia efetiva, respectivamente. Os valores calculados para cada linha são apresentados na **Tab. 4.2**.

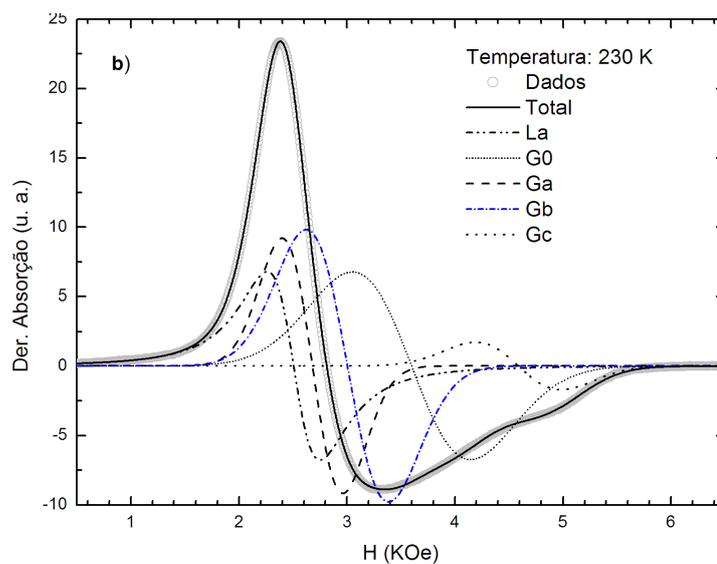
Tabela 4.2: Coeficientes linear e angular, campo desmagnetizante e constante de anisotropia efetiva.

	B (Oe)	A (Oe/K)	H_D (Oe)	k_{efe} (erg/Kcm ³)
Gc	2310 ± 7	$-0,02 \pm 0,03$	1419 ± 13	-10 ± 16
La	1036 ± 5	$0,90 \pm 0,03$	1128 ± 10	379 ± 12
G0	1463 ± 7	$1,43 \pm 0,04$	275 ± 15	602 ± 18
Ga	1121 ± 3	$0,93 \pm 0,02$	958 ± 6	390 ± 8
Gb	1293 ± 5	$0,87 \pm 0,03$	615 ± 10	366 ± 12

Entre as linhas ajustadas, a que apresenta maior variação com a tempera-



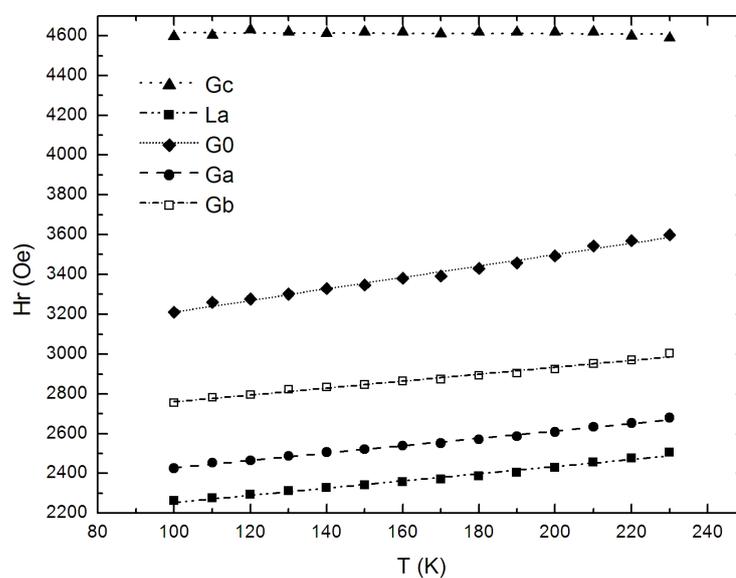
(a) 100 K.



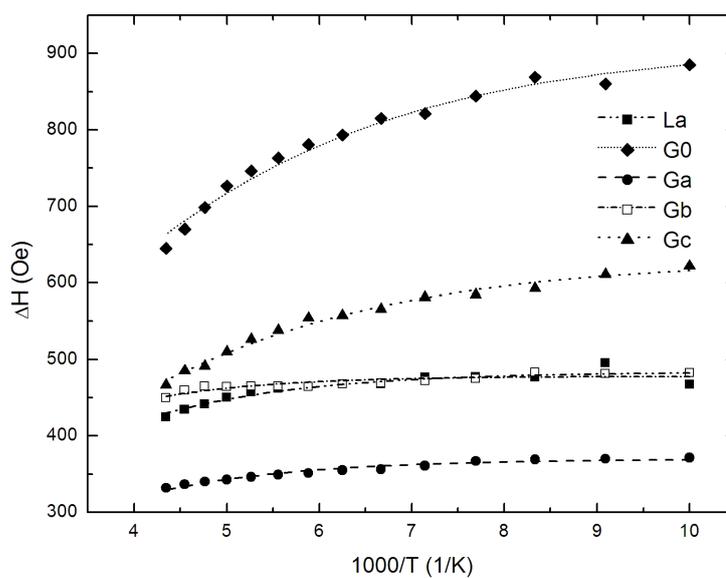
(b) 230 K.

Figura 4.9: Componentes dos espectros de ressonância para diferentes temperaturas. (a) 100 K e (b) 230 K .

tura é a linha **G0** com 602 erg/Kcm^3 de coeficiente de anisotropia efetiva k_{efe} e conseqüentemente 275 Oe de campo desmagnetizante H_D .



(a) Campo de ressonância.



(b) Largura de linha.

Figura 4.10: (a) valores do campo de ressonância, (b) valores da largura de linha de ressonância em função da temperatura.

A **Fig. 4.10(b)** apresenta os valores de cada largura de linha proveniente da deconvolução dos espectros de ressonância em função do inverso da temperatura.

Tabela 4.3: Largura de linha ΔH_0 , número de centros magnéticos n_{MR} , e barreira de energia ΔE , obtidos da amostra mãe em função da temperatura.

	ΔH_0 (Oe)	n_{MR}	$\Delta E \times 10^{-14}$ (erg)
Gc	630 ± 4	1471 ± 10	$3,09 \pm 0,06$
La	484 ± 8	1129 ± 8	$4,5 \pm 0,2$
G0	911 ± 8	2127 ± 18	$2,94 \pm 0,06$
Ga	370 ± 1	864 ± 3	$4,53 \pm 0,09$
Gb	478 ± 2	1116 ± 5	$5,7 \pm 0,2$

As linhas representam o melhor ajuste considerando a **Eq. 4.7**. Os valores calculados para a barreira de energia ΔE e o número de centros magnéticos n_{MR} são apresentados na **Tab. : 4.3**.

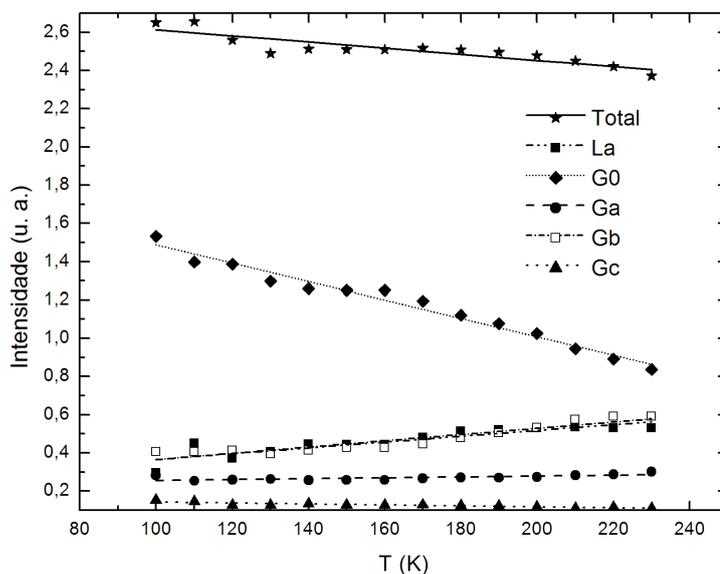


Figura 4.11: Intensidades (em unidade arbitrária) de cada linha de ressonância proveniente da deconvolução dos espectros da amostra mãe em função da temperatura.

A **Fig. 4.11** apresenta os valores da intensidade (em unidade arbitrária) de cada linha proveniente da deconvolução dos espectros em função da temperatura. A intensidade foi calculada tomando como base a área sob cada linha de absorção. A

Tabela 4.4: Taxa da variação da intensidade das linhas de ressonância magnética da amostra mãe com a temperatura.

	$B' \times 10^9$ (u. a.)	$A' \times 10^7$ (u. a.)
Gc	$1,68 \pm 0,06$	$-0,25 \pm 0,04$
La	$2,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$
G0	$19,7 \pm 0,4$	$-4,8 \pm 0,2$
Ga	$2,3 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,07$
Gb	$2,0 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$

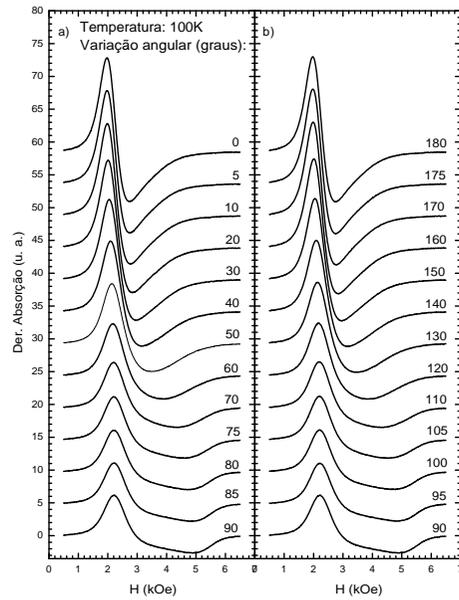
Tab. : 4.4 apresenta os valores calculados para as constantes B' e A' provenientes de ajustes de retas para os dados apresentados na **Fig. 4.11**. Os valores de B' correspondem a intersecção com o eixo vertical, e os valores de A' representam a taxa com que a intensidade de cada linha varia com a temperatura.

De modo geral, podemos inferir que a análise tomando o campo de ressonância (**Fig. 4.8**) no máximo da absorção de micro-ondas não é suficiente para explicar amplamente os fenômenos expressos nos espectros de ressonância para diferentes temperaturas (**Fig. 4.9(a) e 4.9(b)**). A deconvolução dos espectros permite inferir nas regiões dos espectros diferenças com relação ao diâmetro das partículas em comparação ao diâmetro médio, bem como os efeitos das interações magnéticas entre as partículas. Como discutido na seção anterior, é notável que as linhas em campos elevados apresentam maior variação com a temperatura; isso pode ser decorrente de dois fatores principais: o primeiro se deve ao tamanho das partículas; por serem levemente maiores que a média, apresentam maior campo magnético efetivo (campo coercitivo), favorecendo maior interação com suas vizinhas; o segundo se deve ao fato de a magnetização ser fortemente relacionada à temperatura; como a magnetização é inversamente proporcional à temperatura, ocorre o favorecimento de interações entre as partículas. Essa assinatura devido às interações de partículas é altamente evidente quando observamos a dependência do campo de ressonância

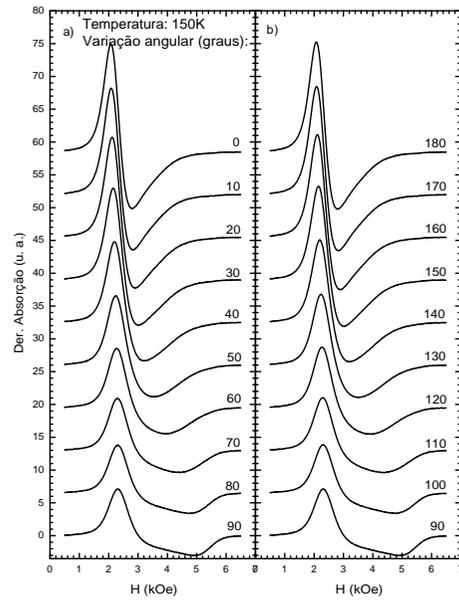
para as linhas em altos campos e sua largura correspondente, conforme observado nas linhas **G0** da **Fig. 4.10(a)**. Outra evidência pode ser dada pela intensidade da linha **G0** da **Fig. 4.11** que representa a intensidade das linhas provenientes da deconvolução do espectro de ressonância magnética.

4.3.3 Medidas de Ressonância - Dependência Angular

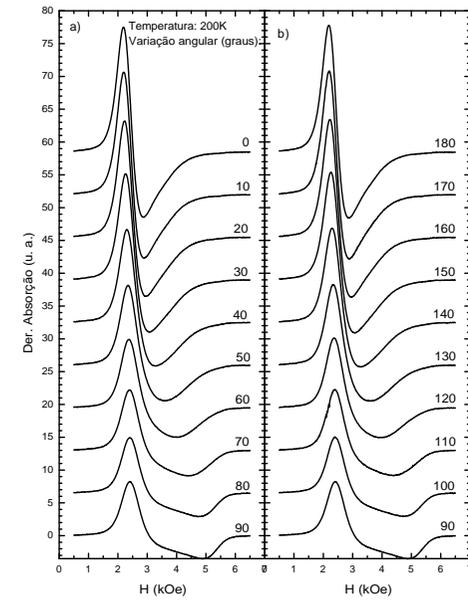
Para realizar as medidas de ressonância em função do ângulo do campo aplicado em relação a orientação dos momentos magnéticos na amostra, a amostra primeiramente foi congelada na presença de campo magnético de 15 kOe , campo magnético suficiente para orientar os momentos magnéticos das partículas e saturar a magnetização na direção do campo aplicado. Por fim, obtém-se os espectros em função do ângulo para a amostra congelada. No experimento, a variação angular foi feita de 10 em 10 *graus*, no intervalo de 0 - 180 *graus*. As temperaturas de congelamento foram de 100, 150 e 200 *K*. A **Fig. 4.12** mostra a representação dos espectros da dependência angular do campo de ressonância para as três temperaturas de congelamento: 100 *K*, **Fig. 4.12(a)**; 150 *K*, **Fig. 4.12(b)** e 200 *K*, **Fig. 4.12(c)**. As letras **a)** e **b)** impressas nas **Fig. 4.12** representam os espectros das posições angulares de 0-90 *graus* e de 90-180 *graus*, respectivamente.



(a) 100 K



(b) 150 K



(c) 200 K

Figura 4.12: Espectros de ressonância para medidas de dependência angular para diferentes temperaturas de congelamento (100, 150 e 200 K). Previamente, todas as amostras foram submetidas ao campo magnético aplicado de 15 kOe e em seguida congeladas.

Discussão e Análise: Medidas de Ressonância - Dependência Angular

Primeiramente, tratamos a dependência angular do campo de ressonância nas temperaturas de 100, 150 e 200 K considerando o campo de ressonância para o máximo de intensidade de absorção de micro-ondas. Os valores estão apresentados na **Fig. 4.13** para as três temperaturas. As linhas contínuas na **Fig. 4.13(a)** representam o melhor ajuste segundo a **Eq. 4.6**.

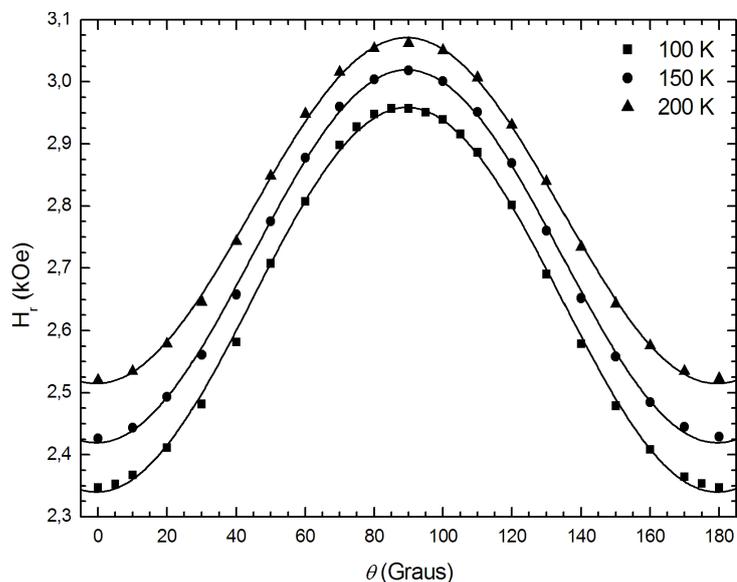
A **Fig. 4.13(b)** mostra os resultados dos parâmetros H_{A1} (círculos) e H_{K2} (quadrados) ajustados pela **Eq. 4.6** *versus* a temperatura de congelamento, tal que $H_r = H_{A1} - (H_{K2}/2)[3 \cos^2(\theta - \phi) - 1]$, onde $H_{A1} = \omega_r/\gamma - H_D$ está relacionado ao campo demagnetizante H_D , e ω_r/γ é um parâmetro relacionado à calibração do espectrômetro. Os valores de H_{A1} são representados no eixo vertical à direita do gráfico da **Fig. 4.13(b)**. $H_{K2} = H_V + H_S$ está relacionado aos campos de anisotropia efetiva devido às contribuições de volume e superfície. Os valores ajustados são representados no eixo vertical à esquerda do gráfico da **Fig. 4.13(b)**.

Considerando a expressão $H_{A1} = \omega_r/\gamma - H_D$, podemos calcular H_D para as temperaturas 100, 150 e 200 K . Os valores encontrados são: 696, 606 e 540 Oe , respectivamente.

Assumindo a presença de estruturas em cadeias lineares de nanopartículas, a representação do campo desmagnetizante nos leva à expressão $H_D = (N_{\perp} - N_{\parallel})M_S^S$ (Vonsovskii, 1966), onde N_{\perp} e $2N_{\parallel}$ são as componentes perpendicular e paralela do tensor de forma do objeto magnético, respectivamente. Em uma primeira aproximação podemos considerar as estruturas em forma de cadeias lineares com os seus três eixos principais (a , b e c). Para uma estrutura elipsóide prolata $a \gg b = c$ temos (Vonsovskii, 1966):

$$N_{\parallel} = 4\pi \left\{ \frac{q \frac{\ln[q + \sqrt{q^2 - 1}]}{\sqrt{q^2 - 1}} - 1}{q^2 - 1} \right\}, \quad (4.8)$$

onde $q = a/b$ e $N_{\parallel} + N_{\perp} = 4\pi$. Tomando como exemplo o valor de $H_D = 696$ Oe , para



(a) Campo de ressonância.

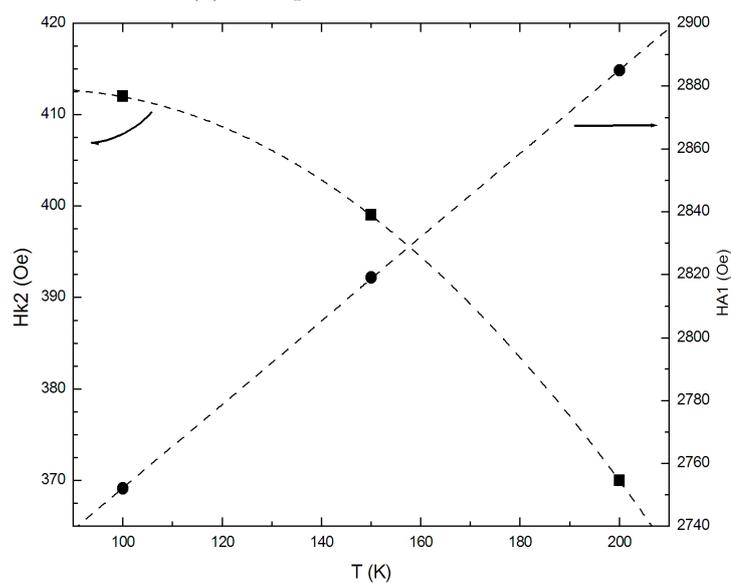
(b) H_{A1} e H_{k2} .

Figura 4.13: (a) Campo de ressonância versus posição angular em relação ao campo magnético aplicado, e (b) Valores provenientes do ajuste da Eq. 4.6 em função da temperatura, as linhas pontilhadas são guias para os olhos.

a dependência angular a 100 K , encontramos $q = 1,42$, que é um forte indicativo para a formação de aglomerados.

Para uma discussão mais profunda tratamos também a deconvolução dos espectros da dependência angular. Em particular, as **Fig. 4.14(a)**, **Fig. 4.15(a)** e **Fig. 4.16(a)** mostram dois espectros, um para a configuração paralela e outro para a configuração perpendicular de campo magnético aplicado em relação a orientação dos momentos magnéticos da amostra, obtidos à temperatura de congelamento de 100, 150 e 200 K . Cada espectro foi ajustado usando 5 componentes: 2 lorentzianas e 3 gaussianas. Com os resultados dos ajustes montou-se os gráficos da dependência angular do campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH , como pode ser observado nas **Fig. 4.14(b)**, **Fig. 4.15(b)** e **Fig. 4.16(b)**.

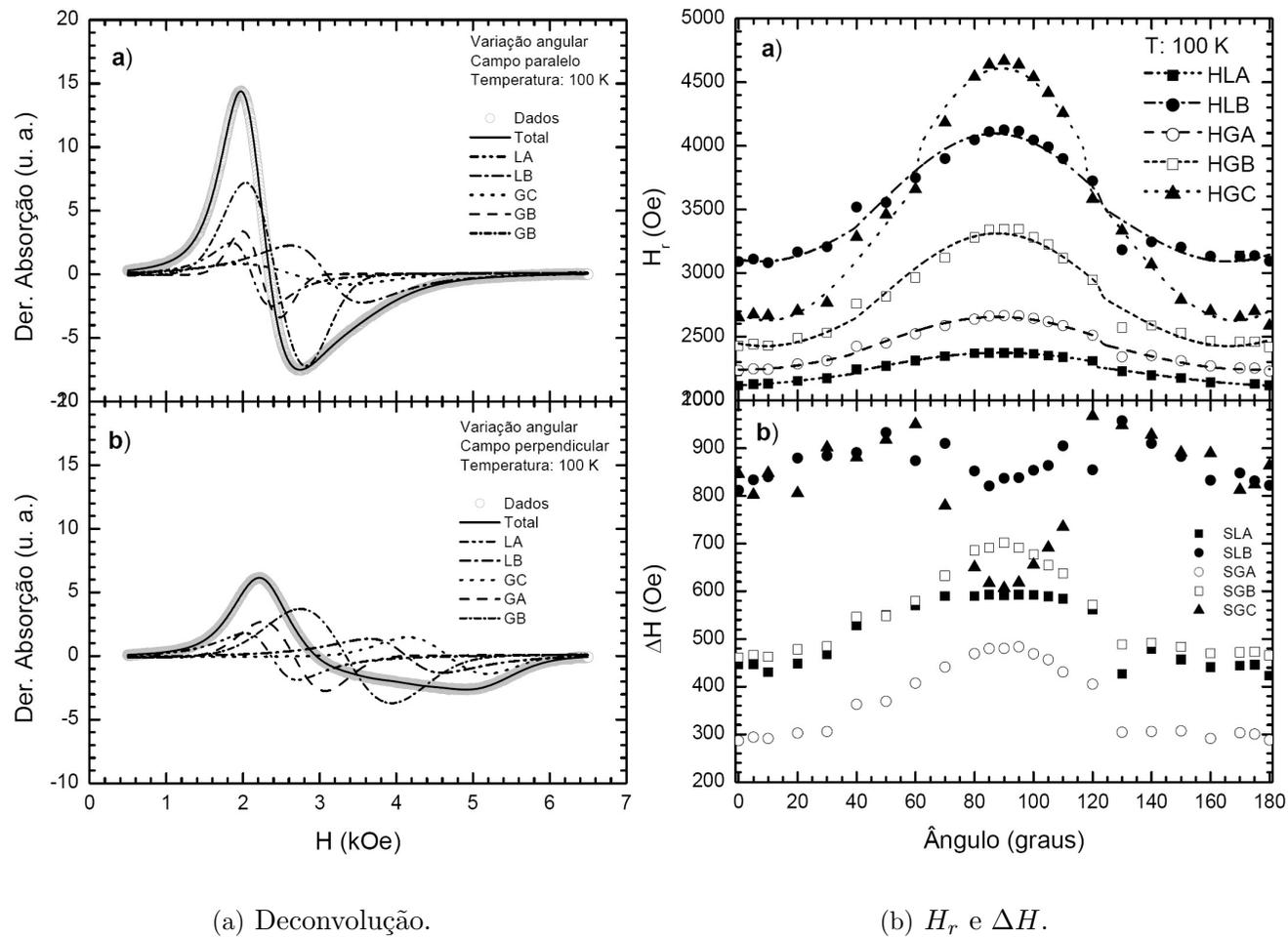
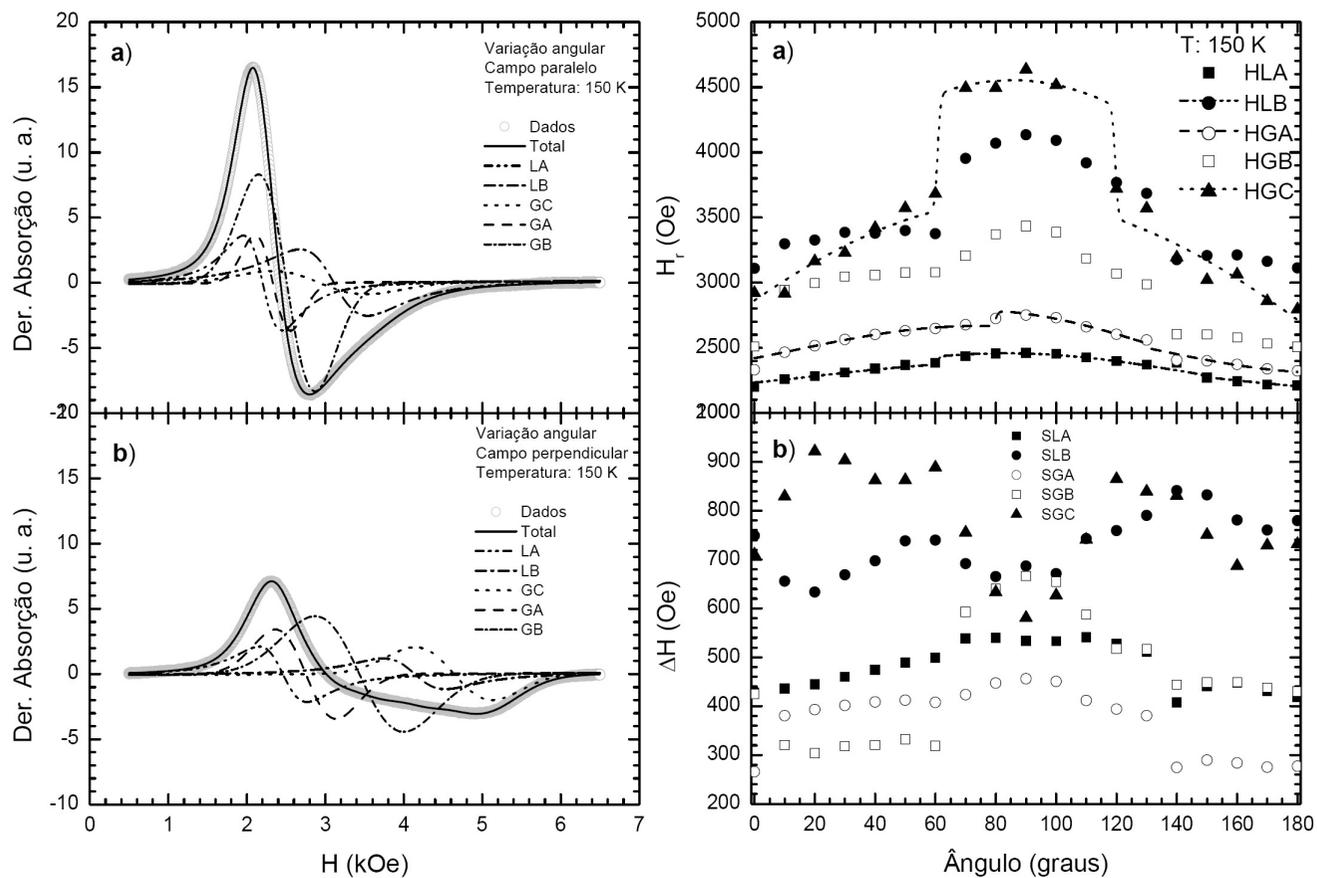


Figura 4.14: (a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 100 K. (b) Campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 100 K.



(a) Deconvolução.

(b) H_r e ΔH .

Figura 4.15: (a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 150 K. (b) Campo de ressonância H_r e largura de linha ΔH dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 150 K.

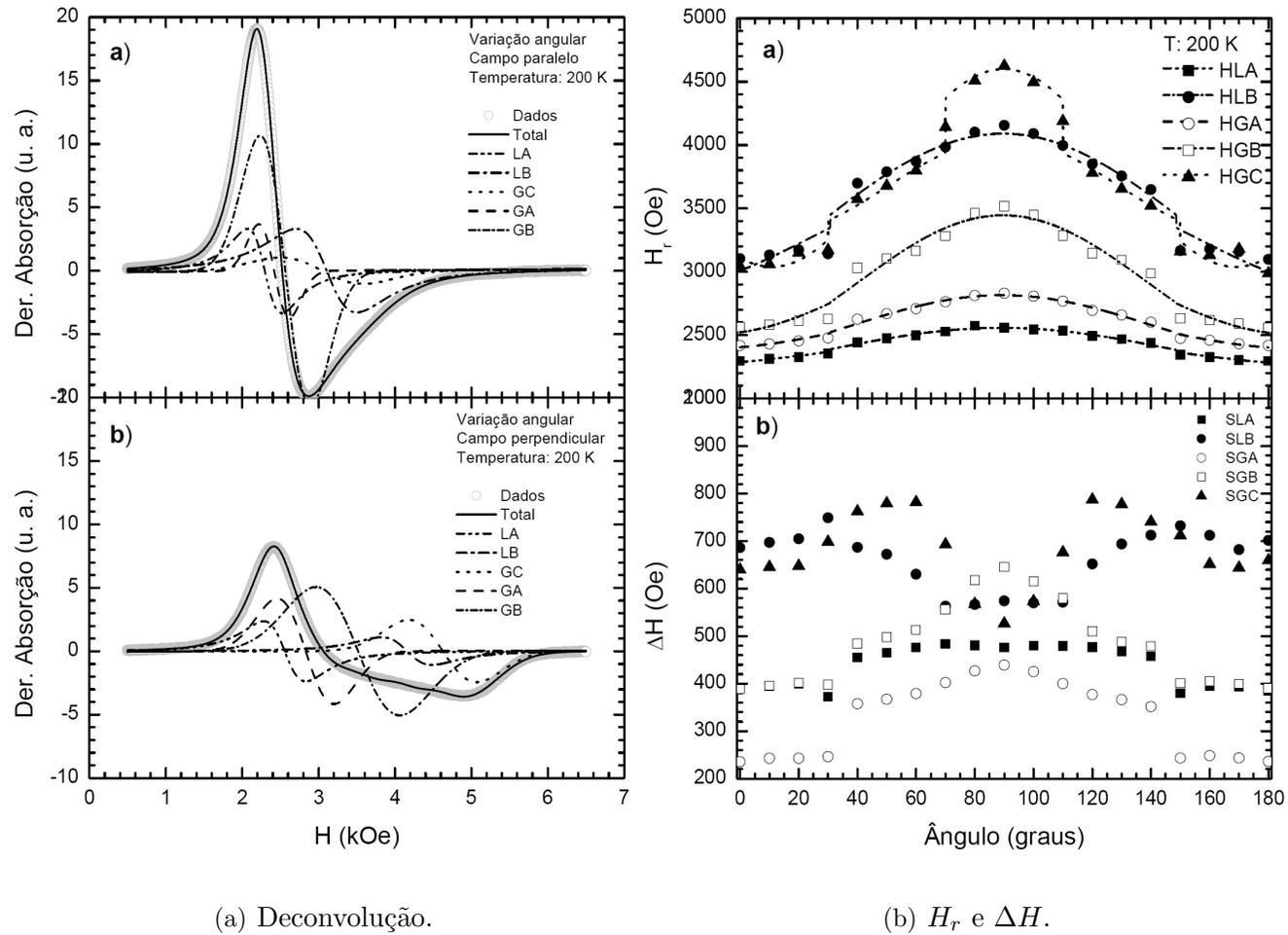


Figura 4.16: (a) Deconvolução do espectro de ressonância para a configuração paralela e perpendicular do campo magnético aplicado, na temperatura de congelamento de 200 K. (b) Campo de ressonância e largura de linha dos espectros medidos para as diferentes posições de campo magnético aplicado. Temperatura de congelamento de 200 K.

É importante observar que nas **Fig. 4.14(b) a)**, **Fig. 4.15(b) a)** e **Fig. 4.16(b) a)** a dependência do campo de ressonância da componente **HGC** e **HLB** se tornam mais intensas que as demais linhas à medida que a configuração do campo aplicado tende à configuração perpendicular a orientação da magnetização da amostra previamente orientada. No entanto, as suas correspondentes larguras de linhas **SGC** e **SLB** apresentam redução do valor.

Os resultados, principalmente das componentes **HGC** e **HLB** da dependência angular do campo de ressonância também sugerem transições que ocorrem em diferentes posições angulares. As transições são mais evidentes e tender a aumentar em número a medida que o experimento é realizado à temperatura mais elevada (150 e 200 K). Verifica-se também maior flutuação dos pontos para esses resultados.

4.4 Discussão e Análise dos Resultados de Ressonância

Considerando as três temperaturas 100, 150 e 200 K e o histórico das variações angulares, podemos inferir que as transições apresentadas nas posições angulares entre os valores de 30 e 40; 100 e 110; 140 e 150 *graus* ocorrem possivelmente devido às mudanças da magnetização durante as medidas. Esse comportamento pode ser explicado pela variação da direção dos momentos de dipolo efetivo das partículas magnéticas ao se alinharem com o campo magnético aplicado. As diferentes posições das transições ocorrem em consequência da temperatura da amostra, tal que para a temperatura de 100 K ocorrem próximo a configuração perpendicular de campo aplicado. À medida que a temperatura aumenta as transições tendem a ocorrer próximo à configuração paralela ao campo aplicado, bem como em regiões intermediárias.

Uma explicação para as transições serem mais evidentes em linhas com campo de ressonância mais elevados (**HGC** e **HLB**) pode ser dado pela variação do

tamanho das nanopartículas, que acreditamos ser menor que a média; já a variação de largura de linha provém principalmente das interações com suas vizinhas de diâmetro maiores. Ocorre que com o alinhamento dos momentos de dipolo na configuração paralela de campo aplicado durante as condições iniciais do experimento as interações efetivas de partículas grandes e pequenas são baixas resultando em linhas de ressonância estreitas principalmente para **HGC** e **HLB**. Quando a configuração de campo magnético se afasta da configuração perpendicular essas linhas tendem a se alargar com a variação angular, porém os efeitos das transições minimizam as interações fazendo com que as linhas **HGC** e **HLB** tenham a largura de linha reduzida.

Capítulo 5

Magnetização

5.1 Nanocápsulas de Albumina e Maghemita

O sistema estudado é composto de nanocápsulas de albumina em pó contendo nanopartículas de maghemita em seu interior. A proposta para ajuste dos dados de magnetização leva em consideração o formalismo aplicado ao estudo da magnetização de partículas isoladas e suas interações por meio de aglomerados, podendo ser do tipo dipolo-dipolo e *clusters*. O formalismo utilizado pode ser aplicado a outros sistemas como; por exemplo, magnetização em vermiculitas contendo nanopartículas, assunto tratado na dissertação de Silva, 2009. Como a abordagem usada na análise dos resultados de birrefringência magnética estática segue a mesma fenomenologia, em termos do argumento da função Lagevin, o formalismo utilizado na análise dos dados de magnetização também se aplica aos resultados experimentais de birrefringência, a serem vistos no capítulo seguinte.

5.2 Modelos para Histerese

Nesta seção será feita uma descrição básica dos modelos de Preisach, Jiles-Atherton e de Barreira de Energia. A última subseção apresenta discussão de alguns artigos para enfatizar a aplicabilidade dos modelos mencionados.

Outras descrições e aplicações dos modelos Preisach e de Jiles-Atherton podem ser conferidos nos artigos listados a seguir: (Knobel et al., 2008; Trapanese, 2008; Viddal e Roshko, 2005; Bertotti e Basso, 1993; Bertotti, 1992, 1988; Everett, 1952, 1953, 1954, 1955; Borcia et al., 2003; Swartzendruber et al., 1997; Viddal et al., 2006).

5.2.1 Modelo de Preisach

O fenômeno de histerese foi proposto por Preisach, 1935. Essa descrição, basicamente considera partículas que possuíssem duas possibilidades de orientação magnética: $\pm m_s$, e que, quando sob orientação de um campo magnético alto, elas possuíssem a orientação do mesmo, e, com o decréscimo do campo, haveria um valor crítico em que ocorresse a inversão da magnetização. Este valor foi chamado de campo de inversão (*switching field*) H_{sw} . Tendo esta propriedade, pode-se constatar que partícula, ao ser submetida a um campo decrescente passando pelo valor de inversão, esta teria sua magnetização invertida, sem que haja um intervalo de transição. As condições são válidas para a situação inversa, para um campo alto com valor negativo. A evolução da magnetização está representada na **Fig. 5.1**.

Para um sistema com muitas partículas Preisach considerou que os campos de inversão poderão não ser o mesmo para cada uma. Assim, teremos uma distribuição estatística para o campo de inversão. Numa descrição básica da matemática do modelo, considera um operador γ , responsável por mudar o sinal da magnetização de uma partícula (ou domínio) atuando sobre $m(H_u, H_d)$, que é a notação para uma

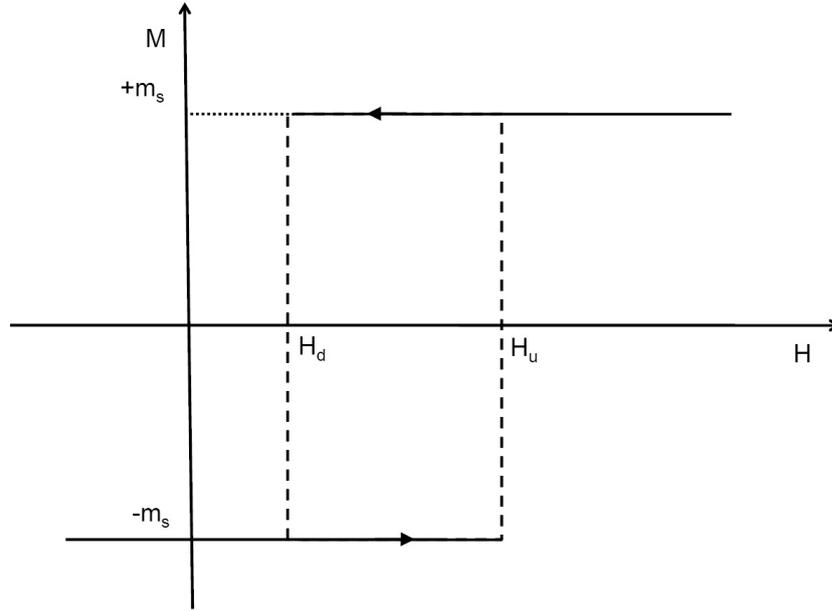


Figura 5.1: Evolução da magnetização segundo Preisach.

partícula com um trecho de histerese dado pela **Fig. 5.1**. Para uma função de distribuição $\varphi(H_u, H_d)$ para a inversão de um conjunto de partículas, teremos a magnetização total dada por:

$$M = \iint_{H_u \geq H_d} \varphi(H_u, H_d) m(H_u, H_d) H(t) dH_u dH_d \quad (5.1)$$

Onde M é a magnetização total, $m(H_u, H_d)H(t) = +m_s$ se as partículas mudarem a magnetização positivamente e $m(H_u, H_d)H(t) = -m_s$ se as partículas mudarem a magnetização negativamente. Uma investigação matemática do modelo de Preisach é facilitada pela interpretação geométrica. Baseada no fato de que há uma correspondência unívoca entre os operadores $\gamma(\alpha, \beta)$ (onde $\alpha \Leftrightarrow H_u$ e $\beta \Leftrightarrow H_d$) e os pontos (α, β) no semi-plano $\alpha \geq \beta$. Em outras palavras, cada ponto do semi-plano $\alpha \geq \beta$ pode ser identificado com apenas um operador particular γ de campos de inversão.

A representação da distribuição dos operadores dos γ_s num sistema de coordenadas α e β permite entender o processo de magnetização. Esta distribuição uma vez conhecida, pode ser integrada de forma a se obter as contribuições para a magnetização de partículas orientadas negativamente e positivamente. Caso a distribuição for desconhecida, ela poderá ser obtida através da obtenção de derivadas de curvas de magnetização experimentais. Discussões detalhada dos parâmetros e representações gráficas são bem apresentados na dissertação de Alonso, 2008.

5.2.2 Modelo Jiles-Atherton

Um resumo do modelo original Jiles-Atherton será apresentado a partir da referência de Jiles e Atherton, 1986. Leva em consideração a magnetização M versus externo campo magnético H . Este modelo é baseado na resposta magnética do material sem perdas por histerese. Este comportamento não histerético o qual curva $M_{an}(H)$ pode ser descrita com a equação de Langevin modificada:

$$M_{an}(H) = M_{sat} \left[\coth\left(\frac{H_e}{a}\right) - \frac{a}{H_e} \right], \quad (5.2)$$

onde $H_e = H + \alpha M$ é o campo efetivo experimentado pelos domínios: H é o campo externo aplicado e α um parâmetro de campo médio representando o acoplamento entre domínios (Benabou et al., 2003). A constante a é um função crescente com temperatura. A magnetização não histerética representa os efeitos de rotação dos momentos dentro de domínios, mas não levar em conta as perdas induzidas pelos movimentos das paredes dos domínios. Então, considerando-se paredes de domínios rígidas e planares, a energia dissipada por sítios fixos (*pinning*) é calculado durante o deslocamento das paredes de domínios (Jiles e Atherton, 1986). A expressão da energia da magnetização é obtida sob a hipótese de uma distribuição uniforme sítios fixos (*pinning sites*). A energia da magnetização é considerada como a diferença entre a energia obtida no caso não histerético menos energia devido à perdas induzidas pelos movimentos das paredes de domínio. Por conseguinte, depois de algumas

operações algébricas, a susceptibilidade diferencial da magnetização irreversível M_{irr} pode ser escrito como

$$\frac{dM_{irr}}{dH_e} = \frac{M_{an} - M_{irr}}{k\delta} \quad (5.3)$$

onde a constante k está relacionada com a média energia dos sítios fixos local. O parâmetro δ toma o valor $+1$ quando $dH/dt > 0$ e -1 quando $dH/dt < 0$, no que diz respeito à força que se opõe a variações da magnetização. No entanto, durante o processo de magnetização, as paredes de domínio não só saltam de um sitio fixo para outro: eles podem flexionar e dobrar quando ocorre o processo de magnetização. O autor Jiles e Atherton também descreve que as parede de domínio flexionada está associada a alterações reversíveis no processo da magnetização. Então, por alguns pressupostos físicos relacionado à energia, a flexão da parede de domínio, a magnetização reversível obtida é linearmente dependentes de $M_{an} - M_{irr}$:

$$M_{rev} = c(M_{an} - M_{irr}) \quad (5.4)$$

onde o coeficiente de reversibilidade c pertence ao intervalo de $[0, 1]$. Supondo-se que a magnetização total é a soma das componentes da magnetização reversíveis e irreversíveis, temos a seguinte expressão:

$$M = M_{rev} + M_{irr} \quad (5.5)$$

com M_{irr} e M_{rev} definido pela **Eq. 5.3** e **5.4**. Usando as **Eq. 5.5** e **5.4**, pode-se escrever

$$M = M_{irr} + c(M_{an} - M_{irr}). \quad (5.6)$$

Então, diferenciando esta equação com relação a H ; a susceptibilidade diferencial total do sistema é dada pela seguinte expressão (Benabou et al., 2003):

$$\frac{dM}{dH} = \frac{(1 - c)\frac{dM_{irr}}{dH_e} + c\frac{dM_{an}}{dH_e}}{1 - \alpha c\frac{dM_{an}}{dH_e} - \alpha(1 - c)\frac{dM_{irr}}{dH_e}} \quad (5.7)$$

Esta é a equação diferencial do modelo que fornece a magnetização em função do campo magnéticos H , onde o M_{an} é dada pela **Eq. 5.2**. O modelo também pode

ser adaptado para B como entrada. Quanto à equação anterior, utilizando o fato de $B_e = \mu_0 H_e$; a **Eq. 5.6** diferenciada em relação a B é:

$$\frac{dM}{dB} = \frac{(1-c)\frac{dM_{irr}}{dB_e} + c\frac{dM_{an}}{dB_e}}{1 + \mu_0(1-c)(1-\alpha)\frac{dM_{irr}}{dB_e} + \mu_0c(1-\alpha)\frac{dM_{an}}{dB_e}} \quad (5.8)$$

Em ambos os casos, cinco parâmetros α , a , k , c e M_s têm de ser determinado a partir de resultados experimentais (Benabou et al., 2003).

5.2.3 Modelo Barreira de Energia

Primeiramente, consideramos o modelo Shtrikman-Wohlfarth (Shtrikman e Wohlfarth, 1981; Dormann et al., 1999). A barreira de energia E_B da partícula com volume V e magnetização na ausência de relaxação M_{nr} é estimado por:

$$E_B = E_{B0} + H'_i M_{nr} V \tanh \left[\frac{H'_i M_{nr} V}{kT} \right], \quad (5.9)$$

onde E_{B0} é a energia para as partículas não interagentes e H'_i é o campo de interação fenomenológico. Para interações fracas, a barreira de energia no modelo proposto pela **Eq. 5.9** pode ser escrita como (Shtrikman e Wohlfarth, 1981; Dormann et al., 1999):

$$E_B = E_{B0} + \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3kT}, \quad (5.10)$$

bem como,

$$\frac{E_B}{kT} = \frac{E_{B0}}{k(T - T_0)}, \quad (5.11)$$

com

$$T_0 = \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3kE_{B0}}. \quad (5.12)$$

A **Eq. 5.11** é válida para $T_0 \ll T$. Portanto, T_0 não tem significado para a temperatura onde $\tau = \tau_0 \exp(E_{B0}/[k(T - T_0)])$ diverge. Isto é uma temperatura fenomenológica, que não pode, em caso algum, ser assimilada ou relacionada à temperatura de transição.

Usando o modelo J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani - *DBF* (Dormann et al., 1988), que limita as interações às partículas vizinhas mais próximas, correspondendo a cerca de 90% do total dos efeitos, obtemos:

$$E_B = E_{B0} + n_1 a_1 M_{nr}^2 VL \left[\frac{a_1 M_{nr}^2 V}{kT} \right], \quad (5.13)$$

onde n_1 é o número médio de vizinhos, $a_1 \approx C_v/\sqrt{2}$, C_v é a concentração de partículas na amostra e $L[\cdot]$ é a função de Langevin. As **Eq. 5.9** e **5.13** são similares em termos de estrutura, mas com uma aproximação da função **tanh** pela função $L[\cdot]$. Hansen e Mørup 1998 analisam em detalhe cada pressuposto na aproximação do modelo *DBF*, estabelecendo uma imprevisível lista de itens "irreais" ou "incoerentes" que dá margem para previsões não realistas; para mais detalhes ver Dormann et al. 1999.

5.2.4 Discussões dos Modelos de Preisach e Jiles-Atherton

O artigo de Pasquale et al., 1999 descreve os avanços na unificação da descrição do modelo de histerese em materiais magnéticos, e demonstra como a equivalência dos dois, modelos: Modelo de Preisach e modelo de Jiles Atherton, aparentemente díspares, amplamente aceito, podem ser usados para explorar a análise das características microestruturais de materiais magnéticos moles. Recentemente foi mostrado que, a partir de relações de energia geral, a equação do modelo Jiles-Atherton para um ramo da curva de histerese pode ser encontrado a partir do modelo de Preisach (Pasquale et al., 1998). Em particular, Pasquale et al. escreve a equação do modelo Jiles-Atherton para a magnetização como

$$\frac{dM(H_a)}{dH_a} = \frac{M_{an}(H_a) - M(H_a)}{k - \alpha[M_{an}(H_a) - M(H_a)]} \quad (5.14)$$

e pode ser obtida a partir da integral de Preisach

$$M = 2M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{b(h_c)} dh_u p(h_c, h_u) \quad (5.15)$$

como um especial caso no qual a distribuição de Preisach é escrita como

$$P(h_c, h_u) = \frac{1}{k} \exp\left(-\frac{h_c}{k}\right) \frac{dM_{an}}{dh_u}, \quad (5.16)$$

onde M_{an} é a magnetização não histerética, k a densidade de volume dos centros fixos (*pinning centers*), e α um parâmetro de campo médio. Em conformidade com a abordagem Jiles-Atherton, M_{an} é expressa como

$$M_{an}(H_a) = M_s \left[\coth\left(\frac{H_a}{a}\right) - \frac{a}{H_a} \right], \quad (5.17)$$

onde o parâmetro a esta associado com a densidade de domínio (Pasquale et al., 1999). Considerando as contribuições reversíveis a magnetização total pode ser escrita como

$$dM = [(1 - c)dM_{irr} + cdM_{an}] \quad (5.18)$$

exatamente como no modelo Jiles-Atherton (Pasquale et al., 1999).

Stancu e Papusoi em seu trabalho de 1994 descreve o modelo de Preisach modificado para explicar a violação da propriedade de congruência em mídia magnética. No modelo de Preisach (Preisach, 1935), o efeito de mudança proveniente da magnetização é de mover a função de Preisach no plano de Preisach ao longo de uma linha de declive unitário. Com essas considerações, o campo magnético efetivo aplicado a cada partícula pode ser calculado a partir da expressão

$$H = H^{ext} + \alpha_0 M \quad (5.19)$$

onde H^{ext} é o campo magnético externo aplicado, M a vetor magnetização e α_0 o parâmetro de movimento. Para calcular as curvas de magnetização no modelo de Preisach é necessário conhecer tanto a distribuição Preisach quanto o parâmetro de movimento. Entre as várias discussões em seu trabalho, Papusoi Stancu e Papusoi analisa resultado que leva em consideração às distribuições gaussiana e log-normal para representar a função de Preisach. O resultado do ajuste mostra concordância

satisfatória quando usa-se a distribuição log-normal, invés da distribuição gaussiana, e melhor ainda, se usa uma distribuição gaussiana dupla, com representações do campo de interação e campo crítico. Uma possível explicação discutida neste trabalho, se deve ao fato de as partículas estarem parcialmente orientadas.

Song et al., 2001 apresentam uma estrutura teórica com base no modelo de histerese de Preisach, para descrever os fenômenos de irreversibilidade de materiais magnético ordenados, que inclui os efeitos da temperatura crítica de ordenação T_c . O modelo é baseado na premissa de que o cenário de energia livre pode ser decomposto em um conjunto de elementos biestáveis: elementos Barkhausen, caracterizado por duas barreiras de energia, que são definidas pela anisotropia local e campos de interação. O cenário da energia livre tem uma dependência explícita com a temperatura que se origina a partir do crescimento crítico dos momentos espontâneos abaixo da temperatura crítica T_c , e flutuações térmica responsáveis pelo relaxamento do sistema em direção ao equilíbrio. A teoria identifica certas características fundamentais de energias que desempenham um papel primordial para determinar as principais características da resposta magnética. O modelo é capaz de reproduzir um amplo espectro de comportamento observado experimentalmente em campo e na dependência da temperatura em função da resposta magnética, tais como (*FC - field cooled*) e (*ZFC - zero-field cooled*) e o maior ciclo de histerese, em uma ampla variedade de materiais magnéticos, incluindo anomalias e tendências, e proporciona um quadro teórico rigoroso que quantifica a interpretação dos dados experimentais

5.3 Modelo Utilizado

A presente discussão leva em consideração a contribuição para a magnetização de partículas isoladas, interação partícula-partícula (aglomerados). O modelo utilizado fornece uma explicação para a ocorrência de mudanças na curvatura

dos dados de magnetização para experimentos realizados em diferentes temperaturas bem como a possibilidade de ajuste para todos os trechos da curva de histerese. No trecho do ciclo de histerese identificado como **(A)** o campo magnético H varia de $+20$ a -20 kOe e no trecho identificado como **(B)** o campo magnético H varia de -20 a $+20$ kOe . A identificação do problema foi verificada quando se realiza a comparação de trechos semelhantes entre as curvas de magnetização para diferentes temperaturas. Um dos procedimentos para comparação consiste em tomar a curva de magnetização para a temperatura de 5 K e subtrair sucessivamente pela seguinte.

O modelo apresentado por K. Skeff Neto e P. C. Morais considera a equação da magnetização descrita como:

$$M(H, T) = aH + M_S^S \int_0^\infty [L(X_p)Y_p + L(X_a)Y_a + L(X_b)Y_b]P(D)dD. \quad (5.20)$$

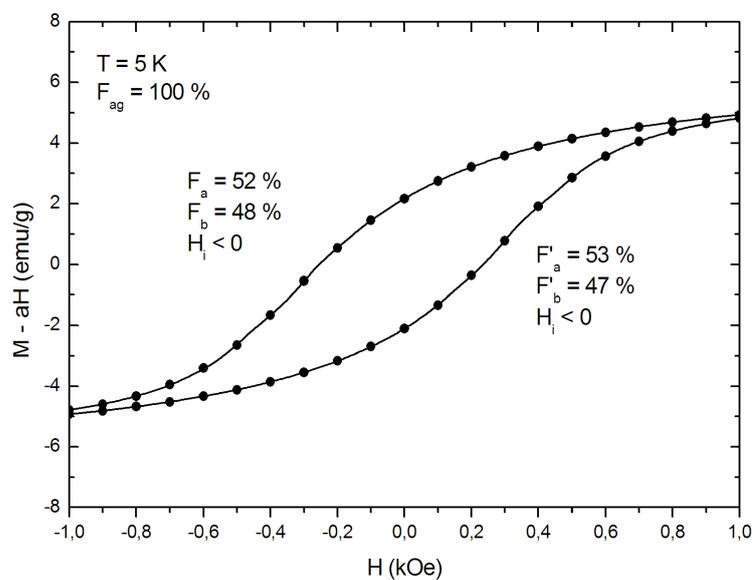
Um exemplo de ajuste da **Eq. 5.20** pode ser conferido no ciclo de histerese da **Fig. 5.2(a)** e **5.2(b)** para as nanocápsulas de albumina contendo nanopartículas magnéticas de maghemita.

Na **Eq. 5.20** temos que: $L(X_i) = \coth X_i - 1/X_i$ é a função de Langevin, das partículas, $X_p = \mu H/k_B T$ é o argumento para partículas não interagentes, T é a temperatura, H o campo magnético aplicado, a representa a contribuição diamagnética do material biológico (albumina) ou χ_a a contribuição da susceptibilidade para altos campos, k_B a constante de Boltzmann, $\mu = \pi M_S^p D^3/6$ é o momento magnético de cada partícula, M_S^p a magnetização das partículas em unidade de densidade, que pode ser escrita como $M_S^p = M_S^S \rho$, onde ρ é a densidade ($4,87$ gcm^{-3}) para $\gamma-Fe_2O_3$ (Comell, 2003; Dutta et al., 2004), M_S^S é a magnetização de saturação da amostra; Y_i para $i = p, a$ e b , tal que a contribuição total é $Y_p + Y_a + Y_b = 1$.

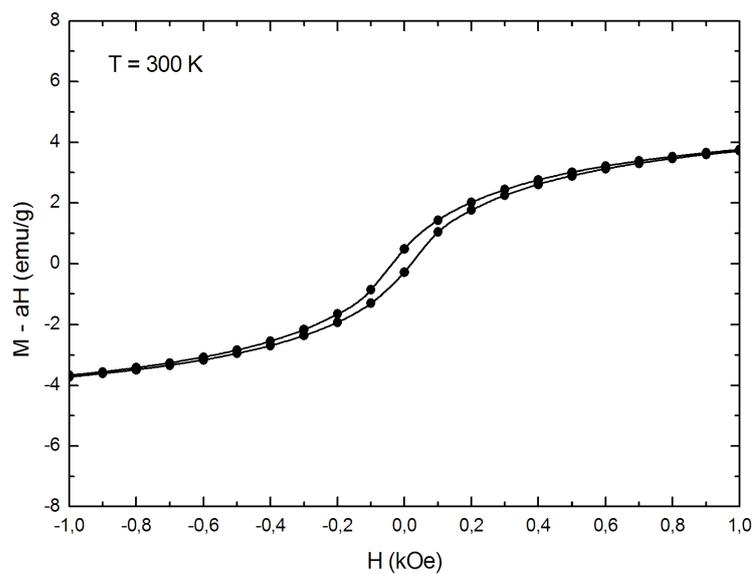
Para os termos em $X_{a,b}$, aglomerados do tipo (a) e (b) , temos:

$$X_{a,b} = \left[Q_{a,b}\mu + Y_{a,b}Q_{a,b}^2 A_h \frac{\mu^2}{r^3} \right] \frac{(H - H_i)}{k_B T}; \quad (5.21)$$

Onde o primeiro termo dentro do colchete representa o momento de partículas, e o



(a)



(b)

Figura 5.2: (a) Curva de histerese medida à temperatura de 5 K . (b) Mesmo experimento, porém à temperatura de 300 K . As linhas contínuas representam o melhor ajuste dado pela Eq. 5.20

segundo, o momento efetivo proveniente de aglomerados, H_i é um parâmetro responsável pelo deslocamento da curva de histerese e A_h é um parâmetro relacionado a susceptibilidade. Reescrevendo $\mu = \pi M_S^p D^3/6$ e tomando $r = D$ como sendo a distância entre as partículas, temos então:

$$X_{a,b} = Q_{a,b}\mu \left\{ 1 + Y_{a,b} \frac{\pi}{6} Q_{a,b} A_h M_S^p \right\} \frac{(H - H_i)}{k_B T}. \quad (5.22)$$

onde $1 + Y_{a,b} \frac{\pi}{6} Q_{a,b} A_h M_S^p$ é análogo a $1 + \beta F(H)$ já usado nos trabalhos de birrefringência (Skeff Neto et al., 2001). Afim de expressar a modulação das interações escrevemos:

$$A_h = A'_h(H) = [g_{a,b}(H) + F_{a,b}(H)] \quad (5.23)$$

Portanto, teremos:

$$X_{a,b} = Q_{a,b}\mu \left\{ 1 + Y_{a,b} \frac{\pi}{6} Q_{a,b} M_S^p [g_{a,b}(H) + F_{a,b}(H)] \right\} \frac{(H - H_i)}{k_B T}; \quad (5.24)$$

onde as expressões $g_{a,b}(H)$ é escrita como:

$$g_{a,b}(H) = g(H) = B + A/(H - H_i) \quad (5.25)$$

em que os parâmetros A e B estão relacionados a susceptibilidade; e a expressão $F_{a,b}(H)$ é dada por:

$$F_{a,b}(H) = f_{a,b}(H) \tanh \left[Q_{a,b} M_S^p V \frac{(H - H_i)}{k_B T} \right], \quad (5.26)$$

onde $Q_a \geq 2$ e $Q_b = 2$ para o número de partículas interagentes.

Afim de otimizar os recursos numéricos de ajuste e considerar a variação de campo magnético em todo intervalo, $H \leq 0$ e $H > 0$ no experimento de magnetização, sugerimos um função do tipo:

$$f_a(H) = A_1 + A_2[1 - \tanh^2(Y)], \quad (5.27)$$

tal que $Y = y_a + y_b$, com $y_a = Hma/(H - H_i)$ e $y_b = 1/y_a Hma$ representa o máximo na distribuição de campo proveniente nas interações. Caso contrário, se o

experimento é realizado somente na parte positiva onde $H > 0$, vale a expressão log-normal modificada para $f_a(H)$:

$$f_a(H) = A_1 + A_2 \exp \left[\frac{-\ln^2(H/Hma)}{2\sigma_H^2} \right] \quad (5.28)$$

Para $f_b(H)$ na equação anterior temos expressões do tipo Lorentzianas:

$$f_b(H) = B_1 + B_2 \left\{ \frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 + (H + Hmb)^2} + \frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 + (H - Hmb)^2} \right\} \quad (5.29)$$

Observe que para a fração de partículas do tipo (b) os resultados são descritos pelas **Eq. 5.26** e **5.29**.

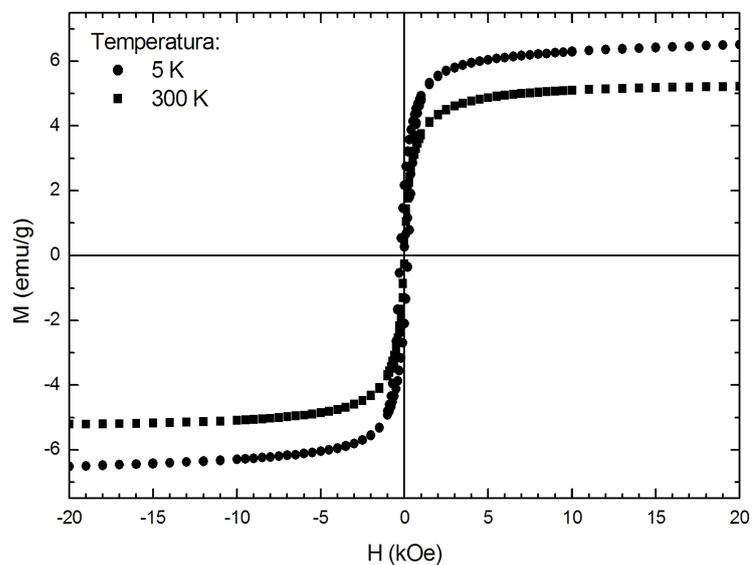
Por fim, $P(D)$ é a função distribuição log-normal **Eq. 2.6** expressa em termos do diâmetro D das partículas magnéticas.

5.4 Procedimentos Para as Medidas de Magnetização

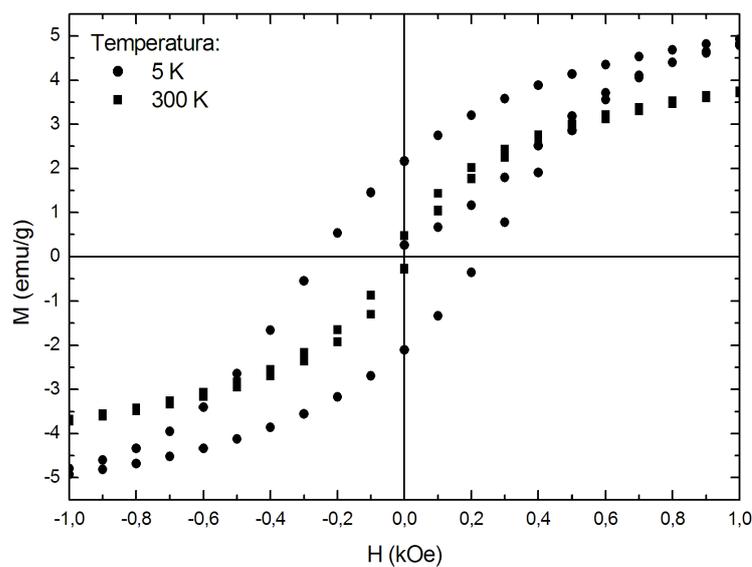
As medidas de magnetização foram feitas no Laboratório do Instituto de Física da Academia de Ciências da Polônia em Varsóvia, Polônia sob os cuidados da Dra. Ewa Mosiniewics-Szablewska. Para realizar as medidas, 11,4 mg da mostra de nanocápsulas magnéticas foram cuidadosamente envolvidas em material inerte à sensibilidade do equipamento de magnetometria.

Os ciclos de histerese foram obtidos nas temperaturas de 5, 20, 35, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K; tomando como intervalo de campo magnético H de -20 a $+20$ kOe.

Como parte dos resultados, a **Fig. 5.3** apresenta as curvas de histereses para duas temperaturas, 5 e 300 K. As demais curvas não foram apresentadas para evitar superposição. A **Fig. 5.3(a)** mostra as curvas de histerese para todo o limite de campo magnético aplicado. Os ajustes, segundo o modelo proposto na seção 5.3 e seus resultados serão apresentados e discutidos na seção seguinte.



(a)



(b)

Figura 5.3: A figura Curvas de histerese nas temperaturas de 5 e 300 K, (b) a ampliação da figura (a) para o campo aplicado variando de -10 a $+10$ kOe.

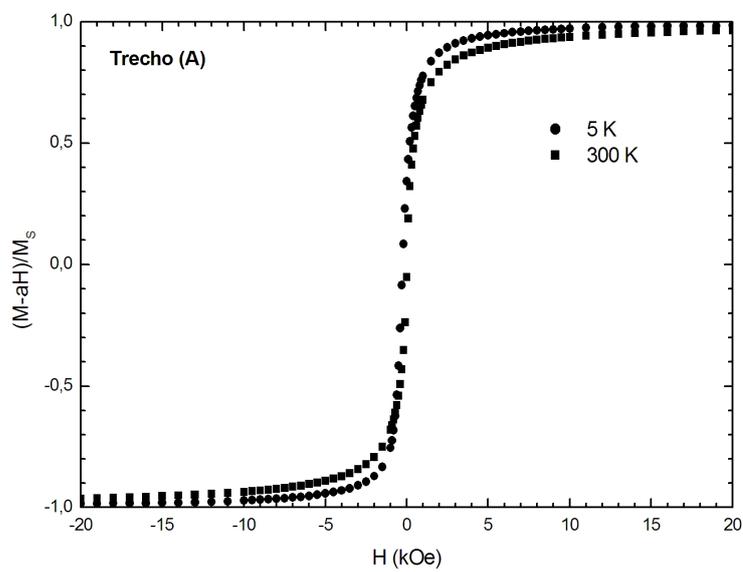
5.5 Discussão e Análise dos Resultados de Magnetização

Primeiramente, será apresentado a discussão do modelo proposto para os

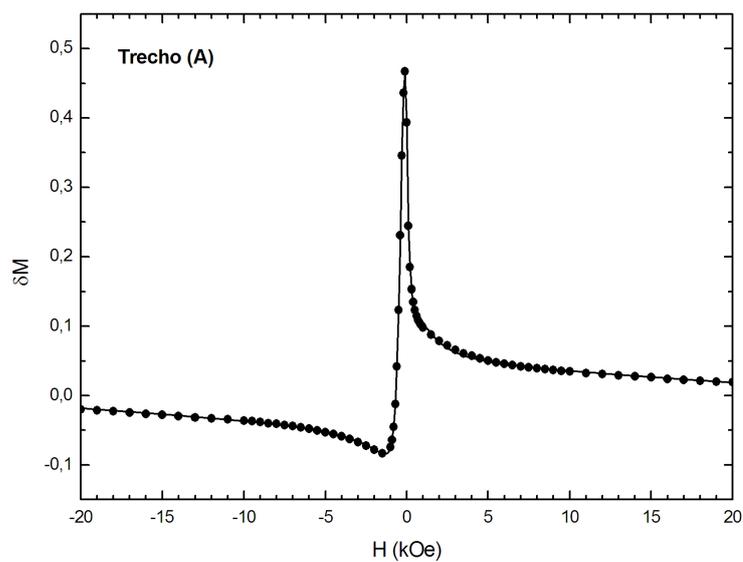
dados da magnetização obtidos a temperatura de 5 a 300 K . Em seguida, serão feitas considerações com relação aos parâmetros ajustados às demais temperaturas, principalmente os parâmetros que tratam das frações de aglomerados de partículas e temperatura de bloqueio.

Com relação à concordância do modelo para o ajuste dos dados de magnetização, chamamos a atenção para a **Fig. 5.4(b)** que representa a comparação dado pela subtração entre as curvas normalizadas do trecho **(A)** do ciclo de histerese adquirida nas temperaturas de 5 e 300 K . A **Fig. 5.5** mostra o valor do máximo obtido para a diferença entre as curvas do trecho **(A)** do ciclo de histerese em diferentes temperaturas. Os pontos da **Fig. 5.5** foram obtidos tomando a temperatura em questão, tal que para a temperatura de 300 K temos $\delta M(300 K) = M(5K) - M(300 K)$, e para 250 K temos $\delta M(250 K) = M(5K) - M(250 K)$, até o valor de 20 K , em que temos $\delta M(20 K) = M(5K) - M(20 K)$. Os valores apresentados na **Fig. 5.5** indica forte indício da assinatura do termo que representa a interação entre as nanopartículas e pode estar relacionado à susceptibilidade magnética e à temperatura da amostra. Portanto, as contribuições relacionadas aos termos de frações de aglomerados e suas iterações no modelo são de grande importância no ajuste das curvas dos ciclos de histerese.

A **Fig. 5.6** mostra o ajuste feito para os dois trechos do ciclo de histerese na temperatura de 5 K . A **Fig. 5.6(a)** representa o ajuste do trecho **(A)**, com campo coercivo $H_i < 0$, e com a contribuição de 52,1 % de aglomerados do tipo (a) e 47,9 % de aglomerados do tipo (b) . Os resultados para a fração de aglomerados do trecho **(B)**, campo coercivo $H_i > 0$, são 52,8 % para aglomerados tipo (a) e 47,2 % para aglomerados tipo (b) . Os resultados são semelhantes para os dois trechos do ciclo de histerese. As linhas representadas por ponto-ponto-traço nas duas figuras 5.6(a) e 5.6(b) correspondem à contribuição diamagnética a devido à matriz de albumina ou susceptibilidade magnética χ_a para altos campos.



(a)



(b)

Figura 5.4: (a) Dois trechos normalizados das curvas de histerese em diferentes temperaturas, 5 e 300 K, (b) Resultado da subtração dos dois trechos de (a).

Os resultados de H_{ma} e H_{mb} representam o valor máximo para a distribuição de campo magnético proveniente das interações entre as nanopartículas

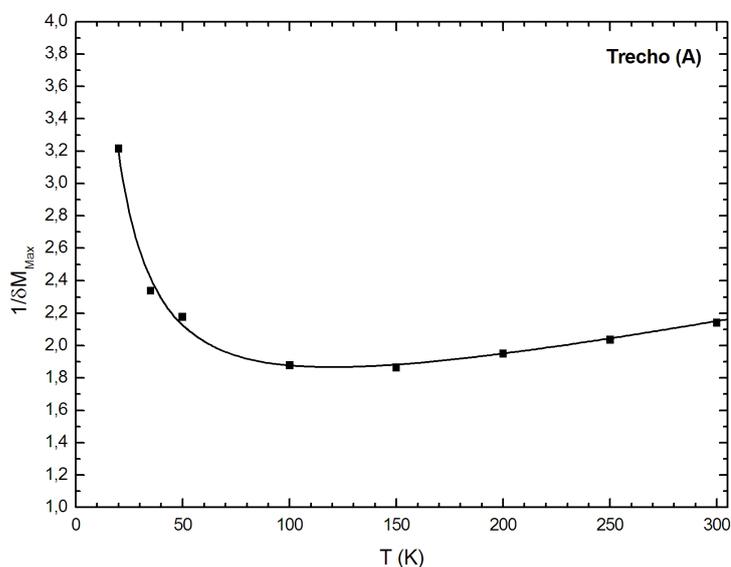


Figura 5.5: Inverso da diferença da magnetização entre trechos semelhantes obtidos em diferentes temperaturas.

para as configurações média do tipo *fanning* e *coherent* das partículas na amostra, e são fornecidos pelas expressões $f_a(H)$ (Eq. 5.27) e $f_b(H)$ (Eq. 5.29) do modelo usado para ajuste dos dados de magnetização. A razão entre os resultados (Hma/Hmb) é apresentada na Fig. 5.7. A razão dos resultados sugere uma mudança no acoplamento dos aglomerados em função da temperatura. Para temperaturas superiores a 50 K, os resultados dos ajustes sugerem acoplamento na configuração *coherent*. Por outro lado, para temperaturas inferiores a 56 K, o acoplamento predominante é do tipo *fanning*, com dispersão próxima do valor médio 1. O resultado encontrado para a razão $Hma/Hmb \approx 3$, corresponde ao esperado. Cullity 1972, considerou duas esferas com rotação *coherent* ($Q_a = 2$), tal que um dos resultados foi dado por Eq. 3.18, e o outro dado pelo acoplamento *fanning* ($Q_b = 2$) Eq. 3.16. Portanto analisando a razão entre os campos, bem como a razão entre as barreiras de energia $\Delta E_{a,b}$ sugere, portanto, uma reversão dos momentos magnéticos efetivos das duas esferas acopladas da configuração $\theta = 0$ para $\theta = 180^\circ$, ou seja, da rotação *fanning* para a *coherent*, como dado pela relação

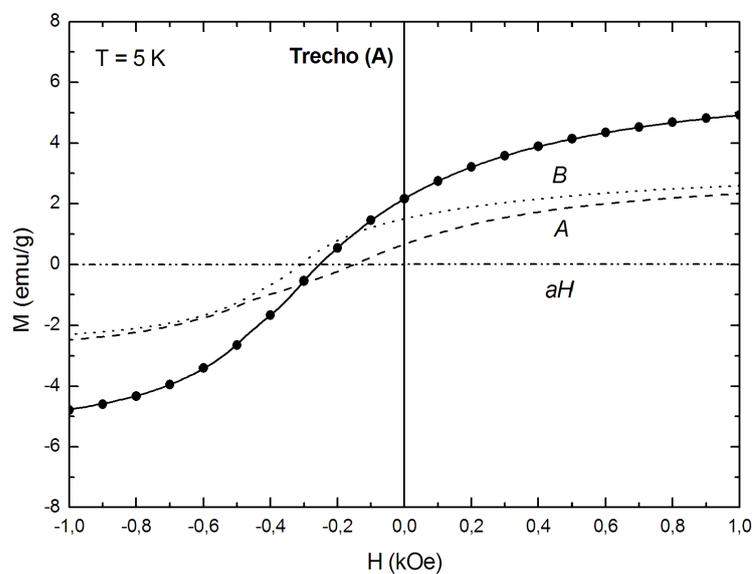
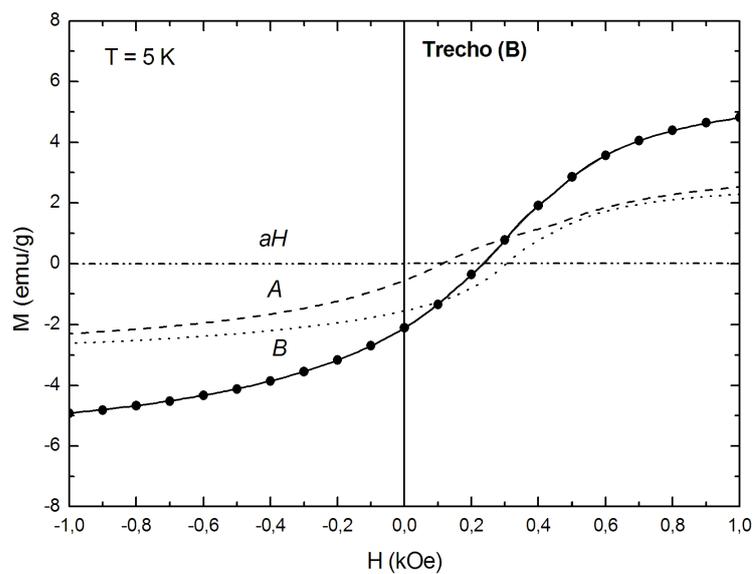
(a) $H_i < 0$ (b) $H_i > 0$

Figura 5.6: Dados experimentais dos trechos **(A)** e **(B)** do ciclo de histerese medidos à temperatura de 5 K. A linha contínua representa o modelo ajustado, (---) contribuições de interação do tipo (a), (···) contribuições de interação do tipo (b), (-·-) contribuição diamagnética, aonde a é a constante diamagnética e H o campo magnético aplicado.

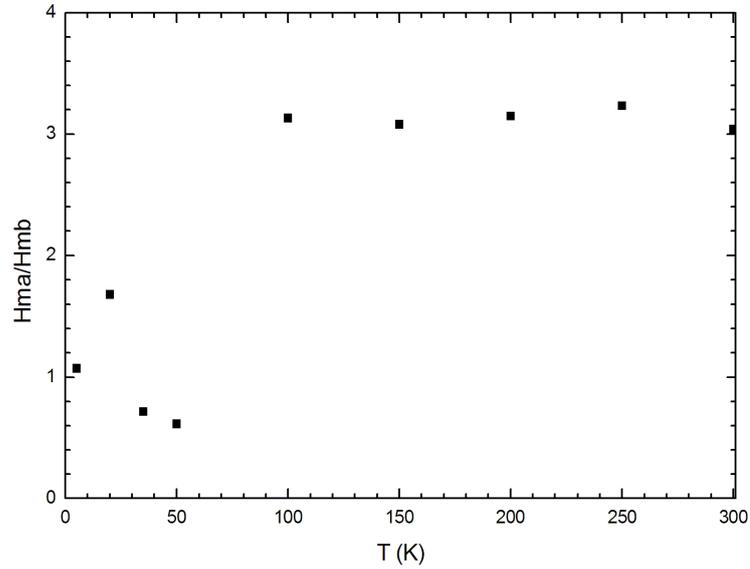


Figura 5.7: Representação da razão Hma/Hmb para as nanocapsulas de albumina contendo nanopartículas de maghemita. Para $T \geq 56 K$ observamos resultados que indicam comportamento *coherent* entre duas nanopartículas $Q_a = Q_b = 2$.

seguinte (Cullity, 1972):

$$\frac{\Delta E_{fanning}^b}{\Delta E_{coherent}^a} = \frac{\mu^2/r^3}{3\mu^2/r^3} = \frac{1}{3}. \quad (5.30)$$

A **Fig. 5.8** mostra o resultado ajustado para a fração de partículas isoladas. O comportamento da fração de partículas isoladas, como mostrado na **Fig. 5.8**, sugere a interpretação de três regiões: na primeira região, para temperatura em torno de $5 K$, encontramos uma taxa nula para partículas isoladas; entre $5 K$ e $100 K$ encontramos uma pronunciada contribuição de partículas isoladas; e para temperaturas acima de $100 K$ a taxa de partículas isoladas segue com baixa contribuição, porém estável.

A intersecção entre as retas ajustadas sugere uma transição interpretada como temperatura de reordenamento (T_R), na qual os momentos magnéticos das partículas são reordenados. As retas ajustadas aos dados da fração de partículas em

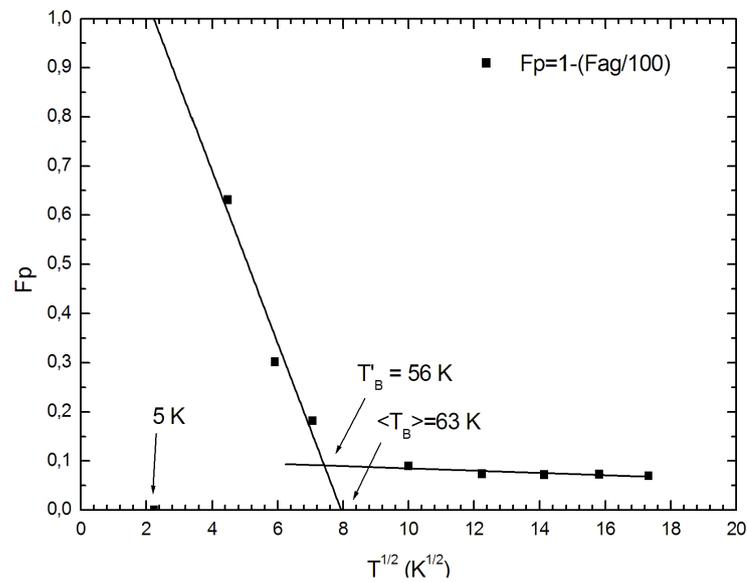


Figura 5.8: Resultados para partículas isoladas.

função da temperatura foram feitos tomando a expressão fenomenológica:

$$F_p(T) = F_p(0) \left[1 - \sqrt{\frac{T}{\langle T_R \rangle}} \right] \quad (5.31)$$

A intersecção das duas retas sugere o valor $T'_R = 56 \text{ K}$ como temperatura de reordenamento, que estabelece uma temperatura em que a taxa de partículas em interação muda de forma drástica. Em projeção que não considera partículas agregadas $F_p(T) = 0$ encontramos para a temperatura de reordenamento o valor $T_R = 63 \text{ K}$. Esses resultados sugerem que as partículas estando isoladas reordenam os seus momentos magnéticos em temperaturas superior a 56 K .

Capítulo 6

Birrefringência Magnética Estática

6.1 Conceito Básico

Denominam-se materiais birrefringentes aqueles que têm a capacidade de apresentar diferentes índices de refração, dependendo da direção da propagação da luz nele transmitida. Para fluidos magnéticos que permitem a transmissão de luz o efeito de birrefringência ocorre quando a amostra é submetida a um campo magnético, tornando a amostra birrefringente. Para maior entendimento do formalismo teórico o leitor deve consultar os trabalhos apresentados nas teses de (Bakuzis, 2000; Gonçalves, 2004) e na dissertação de (Gravina, 2005), onde a teoria básica está amplamente discutida e apresentada em detalhes. O enfoque tratado nesse capítulo leva em consideração principalmente os termos de energia proveniente das interações das partículas com o campo magnético externo, interação partícula-partícula e aglomerados.

6.2 Modelo para Birrefringência Magnética Estática

O modelo atribui à birrefringência uma dependência em relação ao campo aplicado e à anisotropia do tensor susceptibilidade elétrica do meio com relação ao campo elétrico da luz incidente (Cabuil e Perzynski, 1996). Por outro lado, lembramos que a birrefringência está ligada à diferença entre os índices de refração. Assim, a birrefringência é dada por:

$$\Delta n = \phi \frac{\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el}}{2\sqrt{\varepsilon_l}} \quad (6.1)$$

onde χ^{el} é a susceptibilidade relativa por unidade de volume, ε a permissividade elétrica do solvente, ϕ a fração volumétrica das partículas, que deve ser escrita como:

$$\phi = \frac{\pi}{6} N \int_0^{\infty} D^3 P(D) dD \quad (6.2)$$

onde N é o número de partículas na amostra, $P(D)$ é a distribuição em diâmetros (**Eq. 2.6**). Portanto, levando em consideração o peso estatístico de Boltzmann (Cabuil e Perzynski, 1996), pode-se escrever que a birrefringência é dada por:

$$\Delta n(H) = \int_0^{\infty} \phi \frac{\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el}}{2\sqrt{\varepsilon_l}} \left[1 - \frac{3}{X} \coth(X) + \frac{3}{X^2} \right] P(D) dD \quad (6.3)$$

onde identificamos $X = \vec{\mu} \cdot \vec{H} / k_B T$; $\vec{\mu}$ o vetor momento magnético associado à nanopartícula, \vec{H} o vetor do campo magnético aplicado.

Para limites extremos do argumento X temos:

- Para $X \gg 1$, (regiões de campo alto):

$$\Delta n_S = \phi \frac{\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el}}{2\sqrt{\varepsilon_l}} \quad (6.4)$$

Encontramos Δn_S , o valor para saturação da birrefringência.

- Para $X \ll 1$, (região de campo baixo):

$$\Delta n = \Delta n_S \frac{X^2}{15} \quad (6.5)$$

Para essa região nota-se que a resposta da birrefringência tem o comportamento quadrático com o campo aplicado.

Portanto, levando em conta as considerações das **Eq. 6.4** e **6.5** quanto ao argumento X , podemos escrever a **Eq. 6.3** como:

$$\Delta n(H) = \Delta n_S \int_0^\infty \left[1 - \frac{3}{X} \coth(X) + \frac{3}{X^2} \right] P(D) dD. \quad (6.6)$$

6.3 Considerações Para o Modelo de Birrefringência

Para considerar os termos de energia provenientes das interações das partículas com o campo magnético externo, interações partícula-partícula e aglomerados, devemos ter um função descrita como:

$$\Delta n(D, H) = \Delta n_S \int_0^\infty [L'(X_p)Y_p + L'(X_a)Y_a + L'(X_b)Y_b] P(D) dD. \quad (6.7)$$

onde $\Delta n_S \propto D^3$, $L'(X_i) = 1 - \frac{3}{X_i} \coth(X_i) + \frac{3}{X_i^2}$ é a função de Langevin de segunda ordem, $X_p = \mu H/k_B T$ para partículas não interagentes, T é a temperatura, H o campo magnético aplicado, k_B a constante de Boltzmann, $\mu = \pi M_S^p D^3/6$ é o momento magnético de cada partícula, M_S^p a magnetização das partículas em unidade de densidade, que pode ser escrita como $M_S^p = M_S^S \rho$, onde ρ é a densidade ($4,87 \text{ gcm}^{-3}$) para $\gamma - Fe_2O_3$ (Comell, 2003; Dutta et al., 2004), M_S^S é a magnetização de saturação da amostra Y_i para $i = p, a$ e b , tal que a contribuição total é $Y_p + Y_a + Y_b = 1$.

Onde o argumento $X_{a,b}$ para a **Eq. 6.7** da birrefringência é descrito pela **Eq. 5.24** modificada, $g_a(H) = B + A/H$, $Q_a \geq 2$ e $Q_b = 2$.

Para experimentos de birrefringência que tomar o campo magnético aplicado em todo o intervalo (positivo e negativo) devemos considerar:

$$F_{a,b}(H) = f_{a,b}(H) \quad (6.8)$$

tal que,

$$f_a(H) = A_1 + A_2[1 - \tanh^2(Y)] \quad (6.9)$$

onde $Y = (y_a + y_b)$, com $y_a = Hma/(H - H_i)$ e $y_b = 1/y_a$. Para experimentos que usam somente intervalos positivos de campo magnético aplicados é satisfatório usar uma função log-normal modificada:

$$f_a(H) = A_1 + A_2 \exp \left[\frac{-\ln^2(H/Hma)}{2\sigma_2^H} \right]. \quad (6.10)$$

Para $f_b(H)$ temos a equação escrita em termos de Lorentzianas:

$$f_b(H) = B_1 + B_2 \left\{ \frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 + (H + Hmb)^2} + \frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 + (H - Hmb)^2} \right\} \quad (6.11)$$

onde $B_1 = A_1 = 0$, e $g_a(H) = g_b(H)$.

6.4 Procedimentos para Medidas de Birrefringência

O diagrama de blocos do experimento usado para medidas de birrefringência magnética estática é mostrado na **Fig. 6.1**. Durante o experimento a amostra permanece confinada no porta-amostras de quartzo com espessura interna de 1 *mm* posicionado no centro do eletroímã. A fonte de luz usada é de um laser de $\lambda = 632$ *nm*. No caminho da luz são utilizados dois polarizadores cruzados, enquanto a amostra fica localizada entre os dois componentes (polarizador e analisador). A modulação do laser é feita em 200 *Hz* e o sinal é analisado por um detector do tipo diodo semiconductor através de detecção lock in (Skeff Neto et al., 2001). O sinal da birrefringência magnética estática é dado pela intensidade luminosa medida no detector, podendo ser escrita da seguinte forma (Bacri et al., 1990):

$$\begin{aligned} I = & \frac{E_0}{2} \sqrt{t_{\perp} t_{\parallel}} \{ \cosh(\Psi'') [\cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta)] \\ & + 2 \sinh(\Psi'') \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta) \\ & + \cos(\Psi') [\cos^2(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)] \} \end{aligned} \quad (6.12)$$

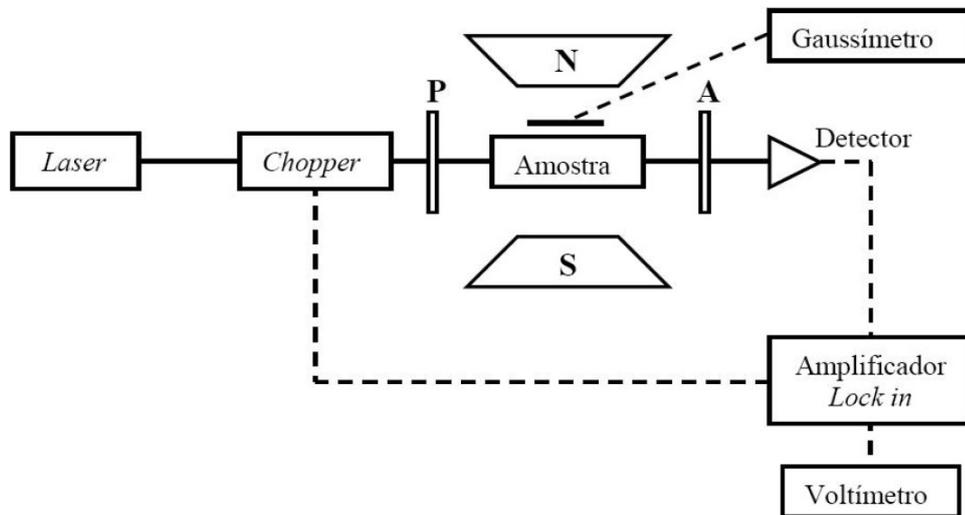


Figura 6.1: Diagrama de blocos do experimento usado para medidas de birrefringência magnética estática, onde P polarizador, A analisador, N e S são os pólos do eletroímã.

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico incidente, t 's os coeficientes da transmissão de luz paralela e perpendicular ao campo aplicado; $\Psi' = 2\Pi e \Delta n / \lambda$ é a diferença de fase entre os feixes ordinário e extraordinário, e a espessura interna do porta amostra, Δn a diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular e Ψ'' é um termo obtido a partir da relação $e^{-\Psi''} = \sqrt{t_{\parallel} / t_{\perp}}$. Os termos α e β são os ângulos que o polarizador e analisador fazem com o eixo óptico, conforme mostrado na **Fig. 6.2**.

Considerando a configuração para o polarizador e o analisador de 90° entre si, com 45° com a direção do campo aplicado e tomando os coeficientes de transmissão como sendo praticamente iguais, a equação anterior pode ser escrita como:

$$I \cong E_0^2 t_{\parallel} \left[\sin^2 \left(\frac{\Psi'}{2} \right) \right]. \quad (6.13)$$

Podemos notar que se o argumento da função senoide for suficientemente pequeno pode-se dizer que a birrefringência é proporcional a raiz quadrada da intensidade do sinal que passa pelo sistema polarizador, amostra e analisador.

Normalmente quando se trata da análise da transmissão de luz, ela é feita em função da fração volumétrica de partículas e do campo aplicado. Observa-se

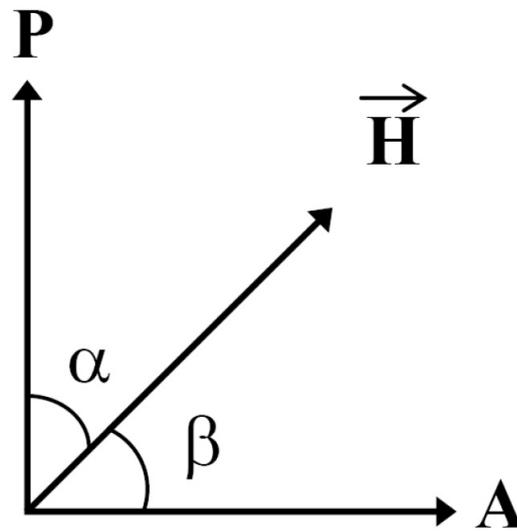


Figura 6.2: Representação do eixo do polarizador (P) e analisador (A) na presença do campo magnético aplicado.

que para amostras concentradas ocorre um aumento da transmissividade na direção perpendicular ao campo à medida que esse é intensificado. Para a direção perpendicular observa-se o efeito inverso. Porém, quando a análise é feita em uma amostra bem diluída nenhuma diferença significativa é notada entre as duas direções de observação. Tecnicamente pode-se dizer que a amostra não apresenta dicroísmo. Um modelo para explicar a transmissão de luz foi proposto por Taketomi et al. (1987). Considera-se que a atenuação da luz que passa pelo fluido magnético ocorre por espalhamento Rayleigh nos aglomerados e também por absorção. Os autores propõem as seguintes expressões para a transmissividade paralela e perpendicular T_{\parallel} e T_{\perp} :

$$T_{\parallel} = \exp \left\{ -2\pi \frac{e}{\lambda} \phi \left[\frac{4 \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)}{[(\varepsilon_r + 1) - \langle N \rangle (\varepsilon_r - 1)]^2} + \frac{C}{2} \left(\frac{\langle a \rangle}{\delta} \right)^4 \right] \right\} \quad (6.14)$$

e

$$T_{\perp} = \exp \left\{ -2\pi \frac{e}{\lambda} \phi \left[\frac{\left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)}{[1 + \langle N \rangle (\varepsilon_r - 1)]^2} + C \left(\frac{\langle a \rangle}{\delta} \right)^4 \right] \right\}, \quad (6.15)$$

onde novamente e é a espessura do porta-amostra, λ o comprimento de onda da luz e σ , ε_r , ω representam a condutividade elétrica da partícula, a constante dielétrica da

partícula e a frequência angular da luz, respectivamente; δ é um fator de penetração dado por $\delta = \sqrt{2\pi\sigma\omega}$.

6.5 Medidas de Birrefringência

As medidas de birrefringência magnética estática foram realizadas em 20 diluições. A seqüência de diluição é 1:6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60 e 64. As diluições foram preparadas no Laboratório de Manipulação de Amostra no Instituto de Física da Universidade de Brasília. Cuidados como o uso de aparelhagem adequada e precisa foram tomados para obter o mínimo de erro possível para os valores das diferentes diluições. Para evitar o envelhecimento das amostras diluídas, as medidas de birrefringência magnética estática foram feitas imediatamente após realizar a diluição. A **Fig. 6.3** representa os gráficos de cinco diluições (1:8, 16, 32, 48 e 64). O parâmetro N indica o valor do número calculado pelo ajuste. Os gráficos das outras diluições não foram acrescentados na **Fig. 6.3** para evitar sobreposição.

6.6 Discussão e Análise dos Resultados de Birrefringência

Essa seção trata da discussão e análise dos resultados de birrefringência em termos do formalismo teórico relacionado à **Eq. 6.7**.

Os gráficos apresentados na **Fig. 6.4** são provenientes do ajuste da **Eq. 6.7**. Na figura **6.4(a)** o gráfico descreve o comportamento da intensidade do sinal de birrefringência para a saturação I_S versus o inverso da fração volumétrica Fv . A linha sólida foi ajustada considerando a expressão $I_S = E + C/Fv + A \tanh(B/Fv)$, para a qual acreditamos apresenta uma analogia com a magnetização, onde E , C , A e B são constantes de ajuste. Para o item **6.4(b)**, temos a representação dos

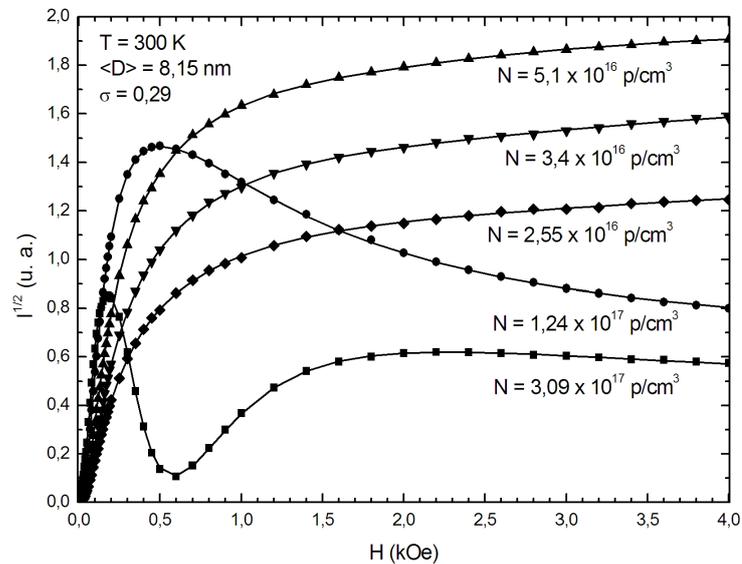
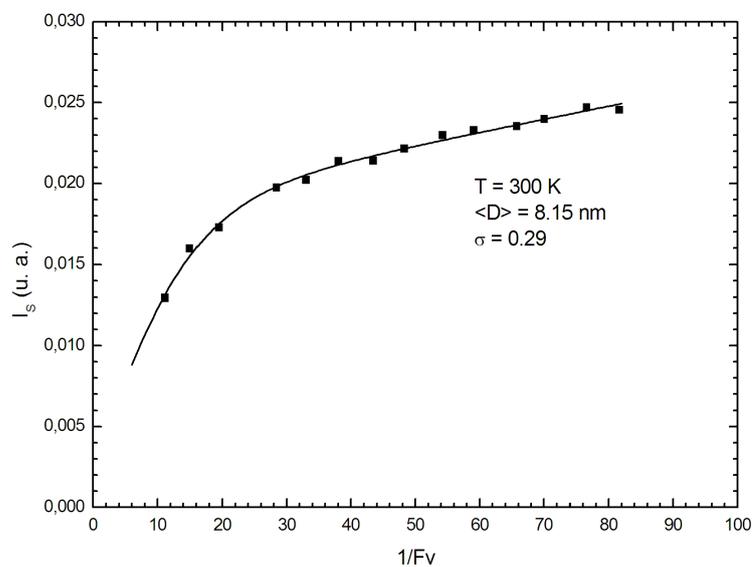


Figura 6.3: Birrefringência magnética estática para diferentes diluições.

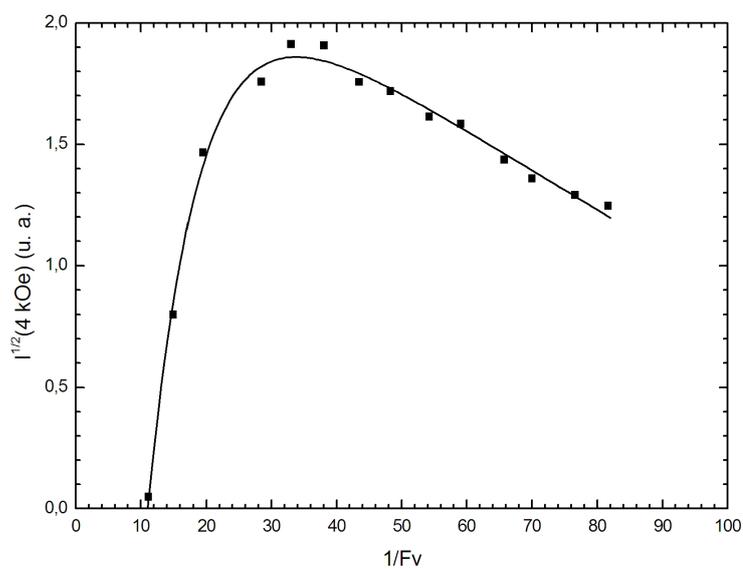
valores da intensidade do sinal de birrefringência para o valor de 4 kOe do campo magnético aplicado. A linha sólida representa o melhor ajuste dado pela equação $I^{1/2}(4 \text{ kOe}) = E + C/Fv + A \sin(\tanh(B/Fv))$. Essa equação é semelhante a apresentada anteriormente, porem com a modificação que remete ao argumento da birrefringência para amostras concentradas 6.13.

Os pontos que merecem destaques são, primeiramente, a variação da intensidade da birrefringência na saturação, que apresenta relação crescente com a concentração de partículas. A expressão para ajuste foi tomada em termos da equação que reflete a fenomenologia das interações entre as partículas (**Eq. 5.9**). Outro ponto importante é a informação decorrente do máximo na intensidade do sinal de birrefringência para determinado valor de campo magnético aplicado, tal que o máximo do sinal da birrefringência depende diretamente do valor do campo aplicado H e da concentração de partículas, conforme representado na **Fig. 6.4(b)**.

O experimento de birrefringência magnética estática tomando a varredura de campo magnético aplicado de -4 a 4 kOe e vice-versa foi realizado somente para



(a)

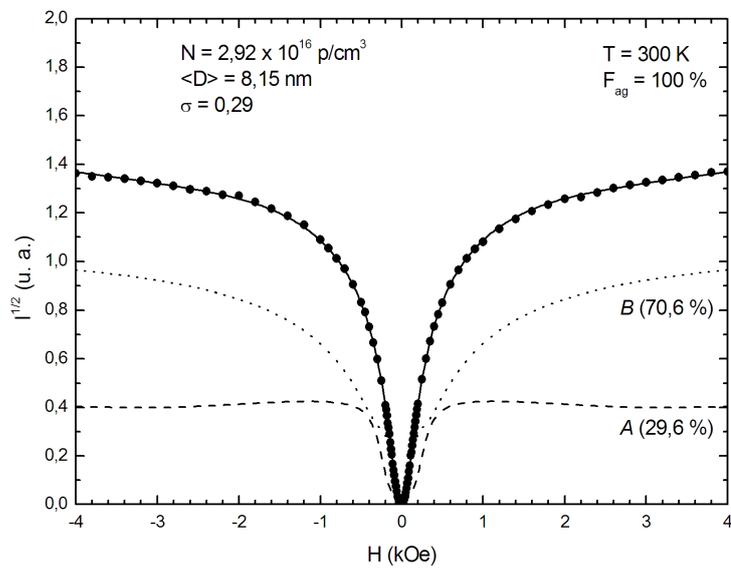


(b)

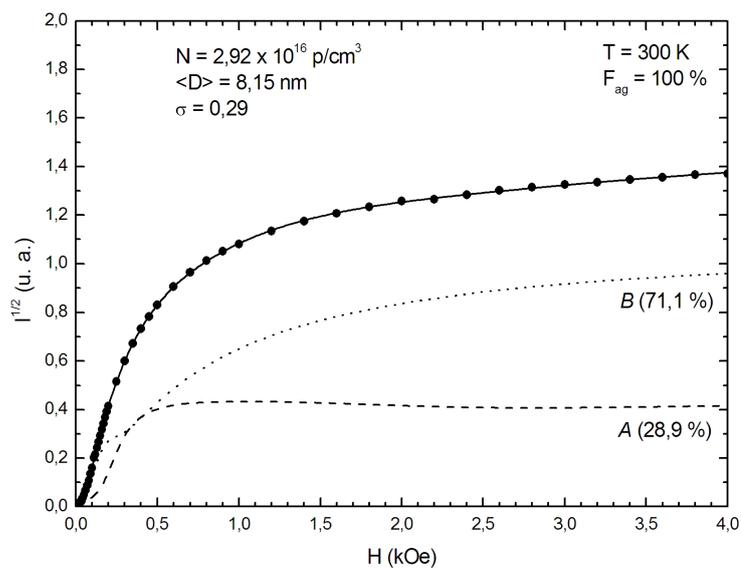
Figura 6.4: Sinal de birrefringência em função do inverso da fração de volume. (a) Valores do sinal da birrefringência na saturação I_s , (b) valores do sinal da birrefringência na condição $I^{1/2}(4 \text{ kOe})$.

a amostra com diluição 1:56. Os resultados apresentados na **Fig. 6.5** foram obtidos de um fluido magnético iônico com concentração de partículas $N = 2,92 \times 10^{16}$ *partícula/cm*³. Os dados foram ajustados usando a **Eq. 6.7**. Os resultados apresentados na **Fig. 6.5(a)** foram obtidos variando o campo magnético de -4 *kOe* até *zero* no segundo quadrante, e de 4 *kOe* até *zero* para o primeiro quadrante. Os valores encontrados para fração de partículas do tipo (a) e (b) são 28,9 % e 71,1 %, respectivamente. A **Fig. 6.5(b)** apresenta o gráfico de birrefringência em que o campo magnético foi aplicado na varredura de *zero* a 4 *kOe*. Os resultados obtidos para as frações de aglomerados do tipo (a) e (b) são 29,6 % e 70,4 %, respectivamente. Os resultados encontrados para as frações de partículas nas duas figuras **6.5(a)** e **6.5(b)** aparentemente são os mesmos; com a diferença que na **Fig. 6.5(a)** o número de pontos ajustados é o dobro, aumentando portanto a confiabilidade dos parâmetros ajustados. Os resultados de birrefringência magnética não sugerem a existência de partículas isoladas.

O ponto relevante desse procedimento cujo resultado é apresentado na **Fig. 6.5** pode levar em conta a dinâmica das nanopartículas e as características da matriz em que as nanopartículas se encontram. Considerando que os experimentos sejam realizados nas mesmas condições, podemos inferir que a viscosidade presente no fluido magnético também pode ser responsável pela variação dos resultados que porventura possa aparecer na região próxima de -4 *kOe* e 4 *kOe*.



(a)



(b)

Figura 6.5: Birrefringência magnética estática do fluido magnético iônico. (a) Campo magnético aplicado em sentido crescente no segundo quadrante e decrescente no primeiro quadrante. (b) Experimento padrão de birrefringência magnética, varredura de campo magnético de zero a 4 kOe.

Capítulo 7

Conclusão

7.1 Conclusões

As partículas de maghemita usadas na preparação dos fluidos magnéticos apresentam parâmetros ideais quanto ao ordenamento da rede cristalina, com planos de reflexão bem definidos. Os resultados de difração por raios-X estão de acordo a literatura.

O valor médio do diâmetro das partículas magnéticas foi calculado tomando a metodologia recomendada, que define o número de classes (partição) do histograma com o número de partículas contadas através da relação Sturges. O diâmetro médio $\langle D \rangle$ calculado é de $8,15 \pm 0,09 \text{ nm}$, com dispersão $\sigma = 0,30 \pm 0,01$. O resultado foi calculado pelo ajuste da função log-normal.

Os resultados de ressonância magnética obtidos para diferentes concentrações de partículas foram analisados fazendo-se a deconvolução dos espectros usando linhas lorentzianas e gaussianas. Linhas com campo de ressonância em posições inferiores foram interpretadas com relação a partículas com diâmetros levemente superiores à média. Por outro lado, linhas em campos mais elevados são interpretadas

em termos de partículas menores em relação à média. A não linearidade encontrada na intensidade em função da concentração de partículas de cada componente da deconvolução foi interpretada devido as interações entre às partículas magnéticas que acabam por mascarar o valor verdadeiro da concentração de partículas magnéticas.

Os resultados de ressonância em função da temperatura da amostra de fluido magnético foram analisados. Primeiro, em termos do máximo do campo de absorção H_r e largura de linha pico-a-pico ΔH_{P-P} ; em tais situações foi possível estimar o número médio de centros magnéticos $n_{MR} = 2,06 \times 10^4$ presente nas partículas. Com o estudo da dependência angular foi possível calcular o valor do campo desmagnetizante H_D à temperatura de 100 K, e em seguida estimar o número de partículas para a formação de aglomerados $q = 1,42$; a análise mostra ainda que o aumento da temperatura desfavorece a formação de aglomerados. Segundo, a análise em termos da deconvolução nos espectros de ressonância em diferentes temperaturas e para a dependência angular mostrou efeitos de transições que podem ser interpretados como quebra da homogeneidade da magnetização. Os resultados foram evidentes principalmente no estudo da dependência angular do campo magnético aplicado. Portanto, a análise em termos da deconvolução dos espectros é importante e possivelmente um dos poucos caminhos para se estudar efeitos de transições em nanopartículas magnéticas.

O modelo apresentado para estudo da magnetização é coerente com os resultados experimentais, fornecendo informações sobre a formação de aglomerados de partículas e sua dinâmica quando se varia a temperatura da amostra. Os resultados mostram ainda que as interações entre partículas podem ser explicadas em termos da componente relacionada a susceptibilidade magnética. Esses resultados são confirmados através do perfil da diferença de magnetização em diferentes temperaturas em função desta.

Os resultados de birrefringência foram estudados tomando o mesmo formal-

ismo teórico para a magnetização. A análise foi feita com várias concentrações de amostra e as amostras com maior concentração apresentaram dependência senoidal para o sinal da birrefringência. Valores para o máximo de sinal de birrefringência na presença de campo magnético de 4 kOe foram apresentados permitindo inferir qual seriam as amostras com a concentração ideal para o máximo de sinal de birrefringência.

7.2 Perspectivas Futuras

Com base no estudo feito neste trabalho, algumas recomendações são recomendadas para estudos adicionais no futuro, como realizar mais experimentos para obter mais curvas histerese em função da temperatura, especialmente para temperaturas abaixo de 50 K , a fim de verificar fenômenos relacionados ao reordenamento dos momentos magnéticos da amostra. Ampliar os resultados de ressonância magnética para temperaturas abaixo da temperatura de nitrogênio; os resultados possivelmente mostraram que o comportamento do campo de ressonância em função da temperatura não permanecera linear como mostrado neste trabalho, certamente novos fenômenos serão. Realizar experimentos de magnetização em função da temperatura para amostra congelada na presença e ausência de campo magnético; estes resultados certamente fornecerão informações a cerca da temperatura de bloqueio e poderão ser úteis na análise de outros experimentos.

Referências Bibliográficas

- A Aharoni. Exchange resonance modes in a ferromagnetic sphere. *Journal of Applied Physics*, 69(11):7762–7764, June 1991. doi: 10.1063/1.347502.
- L. Alonso. Modelo de preisach e análise forc aplicados a filmes com exchange bias. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 2008.
- I. Anton, I. de Sabata, e L. Vékás. Application orientated researches on magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85:219–226, April 1990. doi: 10.1016/0304-8853(90)90056-V.
- H. M. E. Azzazy, M. M. H. Masour, e S. C. Kazmierczak. Nanodiagnosics: A new frontier for clinical laboratory medicine. *Clinical Chemistry*, 52(7):1238–1246, April 2006. doi: 10.1373/clinchem.2006.066654.
- J. C. Bacri, R. Perzynski, e D. Salin. Magnetic liquids. *La Recherche*, 18:1150–1159, October 1987a.
- J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski, e Salin D. Ionic ferrofluid: Optical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 65(2-3):285–288, March 1987b. doi: 10.1016/0304-8853(87)90053-9.
- Jean-Claude Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, e R. Massart. Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85:27–32, April 1990. doi: 10.1016/0304-8853(90)90010-N.

-
- A. F. Bakuzis. *Propriedades Magnéticas e Magneto-Ópticas de Fluidos magnéticos*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2000.
- A. F. Bakuzis, P. C. Morais, e F. Pelegrini. Surface and exchange anisotropy fields in MnFe_2O_4 nanoparticles: Size and temperature effects. *Journal of Applied Physics*, 85(10):7480–7482, May 1999. doi: 10.1063/1.369383.
- C. P. Bean. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. *Journal of Applied Physics*, 26(11):1381–1383, Nov 1955. doi: 10.1063/1.1721912.
- A. Benabou, S. Clénet, e F. Piriou. Comparison of preisach and jiles-atherton models to take into account hysteresis phenomenon for finite element analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 261(1-2):139–160, 2003. doi: 10.1016/S0304-8853(02)01463-4.
- G. Bertotti. General properties of power losses in soft ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 24(1):621–630, January 1988. doi: 10.1109/20.43994.
- G. Bertotti. Dynamic generalization of the scalar preisach model of hysteresis. *IEEE Transactions on Magnetics*, 28(5):2599–2601, September 1992. doi: 10.1109/20.179569.
- G. Bertotti e V. Basso. Considerations on the physical interpretation of the preisach model of ferromagnetic hysteresis. *Journal of Applied Physics*, 73(10):5827–5829, 1993. doi: 10.1063/1.353540.
- E. Blums. Heat and mass transfer phenomena. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252(1):189–193, November 2002. doi: 10.1016/S0304-8853(02)00617-0.
- I. D. Borgia, M. Cerchez, Al. Stancu, L. D. Tung, e L. Spinu. Analytical and experimental study of identification of preisach-n[e-acute]el-type models for magnetic

-
- nanoparticle systems. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6823–6825, May 2003. doi: 10.1063/1.1557277.
- R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Princeton: Van Nostrand, Princeton, 1968.
- C Cabuil e R. Perzynski. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, volume 1. Begell House Publishers, 1996.
- H. B. Callen e E. Callen. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l + 1)/2$ power law. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(8):1271–1285, August 1966. doi: 10.1016/0022-3697(66)90012-6.
- R. Chantrell, J. Popplewell, e S. Charles. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, 14(5):975–977, September 1978. doi: 0018-9464.
- S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. J Wiley, New York, 1978.
- R. M. Comell. *The Iron Oxides*. Wiley, New York, 2003.
- B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley, Massachusetts, 1972.
- G. j. Da Silva, P. C. Morais, e F. A. Tourinho. Doped ionic magnetic fluids: A resonance characterization. *Journal of Chemical Physics*, 107(8):2793–2797, August 1997. doi: 10.1063/1.474636.
- D. A. Dimitrov e G. M. Wysin. Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles. *Physical Review B*, 50(5):3077–3084, Aug 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.3077.

-
- J. L. Dormann, L. Bessais, e D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(10):2015–2034, April 1988. doi: 10.1088/0022-3719/21/10/019.
- J. L. Dormann, D. Fiorani, e Tronc E. On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202(1):251–267, June 1999. doi: 10.1016/S0304-8853(98)00627-1.
- P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah, e G. P. Huffman. Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals. *Physical Review B*, 70(17):174428–1–174428–7, Nov 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.70.174428.
- D. H. Everett. A general approach to hysteresis. *Transactions of the Faraday Society*, 48:749–757, February 1952. doi: 10.1039/TF9524800749.
- D. H. Everett. A general approach to hysteresis. part 2: Development of the domain theory. *Transactions of the Faraday Society*, 50:187–197, September 1953. doi: 1010.1039/TF9545000187.
- D. H. Everett. A general approach to hysteresis. part 3.-a formal treatment of the independent domain model of hysteresis. *Transactions of the Faraday Society*, 50:1077–1096, November 1954. doi: 10.1039/TF9545001077.
- D. H. Everett. A general approach to hysteresis. part 4. an alternative formulation of the domain model. *Transactions of the Faraday Society*, 51:2551–2557, March 1955. doi: 10.1039/TF9555101551.
- G. R. R. Gonçalves. *Caracterização Magnético-Óptica e Magnética de Fluidos Magnéticos Iônico e Surfactado*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2004.

-
- G. R. R. Gonçalves, A. R. Pereira, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegriani, e P. C. Morais. Magnetic resonance of zinc- and copper-ferrite ionic magnetic fluids: temperature effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226(2):1896–1898, May 2001a. doi: 10.1016/S0304-8853(00)00831-3.
- G. R. R. Gonçalves, A. R. Pereira, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegriani, e P. C. Morais. Magnetic resonance of zinc- and copper-ferrite ionic magnetic fluids: temperature effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230(2): 1896–1898, May 2001b. doi: 10.1016/S0304-8853(00)00831-3.
- P. P. Gravina. Estudo de fluidos magnéticos concentrados por birrefringência magnética estática. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2005.
- S. Guo e S. Dong. Biomolecule-nanoparticle hybrids for electrochemical biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(1):96–109, January 2009. doi: 10.1016/j.trac.2008.10.014.
- M. Hamoudeh, M. A. Kamleh, R. Diab, e H. Fessi. Radionuclides delivery systems for nuclear imaging and radiotherapy of cancer. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(12):1329–1346, September 2008. doi: 10.1016/j.addr.2008.04.013.
- M. F. Hansen e S. Mørup. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184(3):L262–L274, May 1998. doi: 10.1016/S0304-8853(97)01165-7.
- K. H. Hsu, J. H. Wu, Y. Y. Huang, L. Y. Wang, H. Y. Lee, e J. C. Lin. Critical size effects on the magnetic resonance in Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 97(11):114322–1–114322–4, June 2005. doi: 10.1063/1.1927280.
- R. J. Hunter. *Foundation of Colloid Science*. Oxford University Press, New York, 1993.

-
- A. O. Ivanov. Phase separation of ionic ferrofluids. *Colloid Journal*, 59(4):446–454, August 1997.
- I. S. Jacobs e C. P. Bean. An approach to elongated fine-particle magnets. *Physical Review*, 100(4):1060–1067, Nov 1955. doi: 10.1103/PhysRev.100.1060.
- D.C. Jiles e D.L. Atherton. Theory of ferromagnetic hysteresis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 61(1-2):48–60, 1986. doi: 10.1016/0304-8853(86)90066-1.
- C. Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, e J. C. Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(1):2836–2857, June 2008. doi: 10.1166/jnn.2008.017.
- J. Koo e C. Kleinstreuer. Laminar nanofluid flow in microheat-sinks. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(13):2652–2661, June 2005. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.029.
- Seong-Joo Lee e Soonchil Lee. The spin structure of maghemite investigated by ^{57}Fe NMR. *New Journal of Physics*, 8:98–115, June 2006. doi: 10.1088/1367-2630/8/6/098.
- L. Li, M. Fan, R. C. Brown, e J. V. Leeuwen. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:405–431, October 2006. doi: 10.1080/10643380600620387.

-
- M. N. Moore. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?. *Environment International*, 32:967–976, July 2006. doi: 10.1016/j.envint.2006.06.014.
- P. C. Morais, M. C. F. L. Lara, e K. Skeff Neto. Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix. *Philosophical Magazine Letters*, 55(4):181–183, April 1987.
- P. C. Morais, F. A. Tourinho, G. R. R. Gonçalves, e A. L. Tronconi. Ionic strength effect on magnetic fluids: A resonance study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1):19–21, August 1995. doi: 10.1016/0304-8853(95)00320-7.
- P. C. Morais, M. C. F. L. Lara, A. L. Tronconi, F. A. Tourinho, A. R. Pereira, e F. Pelegrini. Magnetic particle-particle interaction in frozen magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, 79(10):7931–7935, May 1996. doi: 10.1063/1.362407.
- P. C. Morais, A. L. Tronconi, F. A. Tourinho, e F. Pelegrini. Investigation of the brownian relaxation and hydrodynamic radius in magnetic nanoparticles. *Solid State Communications*, 101(9):693–697, March 1997. doi: 10.1016/S0038-1098(96)00671-0.
- P. C. Morais, E. C. D. Lima, D. Rabelos, A. C. Reis, e F. Pelegrine. Magnetic resonance of magnetite nanoparticles dispersed in mesoporous copolymer matrix. *IEEE Transactions on Magnetism*, 36(5):3038–3040, September 2000. doi: 10.1109/20.908670.
- P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, e E. C. D. Lima. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:37–40, April 2001. doi: 10.1016/S0304-8853(00)01225-7.

-
- P. C. Morais, R. L. Santos, A. C. M. Pimenta, R. B. Azevedo, e E. C. D. Lima. Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Thin Solid Films*, 515:266–270, September 2006. doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.079.
- L. Neel. Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Advances in Physics*, 4(4): 191–243, 1955.
- A. Nel, T. Xia, L. Mädler, e N. Li. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311:622–627, February 2006. doi: 10.1126/science.1114397.
- S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, e J. W. Simons. Nanotechnology applications in cancer. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9(1):257–288, August 2007. doi: 10.1146/annurev.bioeng.9.060906.152025.
- M. Pasquale, V. Basso, G. Bertotti, D. C. Jiles, e Y. Bi. Domain-wall motion in random potential and hysteresis modeling. *Journal of Applied Physics*, 83(11): 6497–6499, 1998. doi: 10.1063/1.367740.
- M. Pasquale, G. Bertotti, D. C. Jiles, e Y. Bi. Application of the Preisach and Jiles–Atherton models to the simulation of hysteresis in soft magnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, 85(8):4373–4375, April 1999. doi: 10.1063/1.369788.
- F. Preisach. Über die magnetische nachwirkung. *Zeitschrift für Physik*, 94(5):277–302, May 1935. doi: 10.1007/BF01349418.
- D. C. Prieve. *A Course in Fluid Mechanics with Vector Field Theory*. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2000.
- Fanyao Qu e P. C. Morais. Energy levels in metal oxide semiconductor quantum dots in water-based colloids. *Journal of Chemical Physics*, 111(18):8588–8594, November 1999. doi: 10.1063/1.480200.

-
- R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, New York, 1985.
- V. Segal, A. Rabinovich, D. Natrass, K. Raj, e A. Nunes. Experimental study of magnetic colloidal fluids behavior in power transformers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215:513–515, June 2000. doi: 10.1016/S0304-8853(00)00205-5.
- S. Shtrikman e E. P. Wohlfarth. The theory of the vogel-fulcher law of spin glasses. *Physics Letters A*, 85(8-9):467–470, October 1981. doi: 10.1016/0375-9601(81)90441-2.
- D. C. Silva. Caracterização magnética de nanocompósito à base de maghemita encapsulada em matriz de vermiculita. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2009.
- A. R. Simioni, O. P. Martins, Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, E.C.D. Lima, B.M. Lacava, P.C. Morais, e A.C. Tedesco. Cell toxicity studies of albumin-based nanosized magnetic beads. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(8): 2413–2415, August 2006. doi: 10.1166/jnn.2006.511.
- K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, R. B. Azevedo, L. M. Lacava, e Z. G. M. Lacava. The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, 89(6):3362–3370, March 2001. doi: 10.1063/1.1345867.
- A. M. Smith, H. Duan, e A. M. Nie S. Mohs. Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11): 1226–1240, August 2008. doi: 10.1016/j.addr.2008.03.015.
- T. Song, Roshko R. M., e Dan Dahlberg E. Modelling the irreversible response of magnetically ordered materials: a preisach-based approach. *Journal of*

-
- Physics: Condensed Matter*, 13(1):3443–3460, February 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/14/317.
- A. Stancu e C. Papusoi. Particle orientation distribution and the isothermal remanent magnetization of a fine particle system. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(5):2750–2754, September 1994. doi: 10.1109/20.312515.
- V. Stone, H. Johnston, e M. J. D. Clift. Air pollution, ultrafine and nanoparticle toxicology: Cellular and molecular interactions. *IEEE Transactions on Nanobiotechnology*, 6(4):331–340, December 2007. doi: 10.1109/TNB.2007.909005.
- Herbert A. Sturges. The choice of a class interval. *Journal of the American Statistical Association*, 21(153):65–66, March 1926.
- L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, F. Vajda, e E. Della Torre. Relationship between the measurement of accommodation and after-effect. *Physica B: Condensed Matter*, 233(4):324–329, June 1997. doi: 10.1016/S0921-4526(97)00317-7.
- S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, e S. Chikazumi. Magneto-optical effects of magnetic fluid. *Journal of the Physical Society of Japan*, 56:3362–3374, September 1987. doi: 10.1143/JPSJ.56.3362.
- M. Trapanese. Identification of the parameters of reduced vector Preisach model by neural networks. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11):3197–3200, November 2008. doi: 10.1109/TMAG.2008.2001657.
- J. H. Van Vleck. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Physical Review*, 74(9):1168–1183, Nov 1948. doi: 10.1103/PhysRev.74.1168.
- A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, e G. M. Pastor. Calculated sp-electron and spd-hybridization effects on the magnetic properties of small FeN clusters. *Physical Review B*, 47(8):4742–4746, Feb 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.4742.

-
- C. A. Viddal e R. M. Roshko. Ageing and memory in the relaxation dynamics of collections of two-level subsystems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(1): 3343–3354, May 2005. doi: 10.1088/0953-8984/17/21/027.
- C. A. Viddal, R. M. Roshko, e Y. K. Hong. Modelling the irreversible response of nanoscale magnetite: Two competing preisach scenarios. *Physica B: Condensed Matter*, 372(1–2):79–82, February 2006. doi: 10.1016/j.physb.2005.10.024.
- S. V. Vonsovskii. *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon Press, Oxford, 1966.
- B. E. Warren. X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical Review*, 59(9): 693–698, May 1941. doi: 10.1103/PhysRev.59.693.
- B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, 1990.
- K. H. Wu, Y. C. Chang, H. B. Chen, C. C. Yang, e D. N. Horng. Variable temperature electron paramagnetic resonance studies of the NiZn ferrite/SiO₂ nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 278:156–163, December 2004. doi: 10.1016/j.jmmm.2003.12.331.
- Z. P. Xu, Q. H. Zeng, G. Q. Lu, e A. B. Yu. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. *Chemical Engineering Science*, 61(3):1027–1040, February 2006. doi: 10.1016/j.ces.2005.06.019.